

# **Heterodinukleare Molybdän/Bismut-Organyle – Von Bananenbindungen zu Oberflächenmodellen**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

*doctor rerum naturalium*

(Dr. rer. nat.)

im Fach CHEMIE

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Chem. Jens Stefan Roggan

geboren am 2. März 1977 in Mannheim

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:

Prof. Dr. Christian Limberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christian Limberg
2. Prof. Dr. Thomas Braun
3. Prof. Dr. Lars Wesemann

Tag der mündlichen Prüfung: 4 Mai 2007



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2003 bis August 2006 unter Anleitung von Prof. Dr. Christian Limberg am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt.

Ich danke ihm für die Unterstützung, die er mir während dieser Zeit zukommen ließ und für die vielen lustigen Momente, vor allem beim Anfertigen der Publikationen – einer seiner Lieblingsbeschäftigungen.





Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.



*Fata viam invenient*  
(Vergil, Aeneis)



# Heterodinukleare Molybdän/Bismut-Organyle – Von Bananenbindungen zu Oberflächenmodellen

---

## Abstract:

The unique property of  $n\text{MoO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$  phases to act as catalysts for the allylic oxidation of propene remains a subject of intense discussion. This as well as the fact that Mo/Bi oxide materials also show other interesting properties e.g. as gas sensors, stimulates research with respect to this element combination also on the molecular level, as described in this thesis. A series of complexes **I** – **IX** was synthesised which contain Molybdenum-Bismuth bonds in a carbonyl-free ligand sphere. The reaction between  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  with two equivalents  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  proceeded *via* alcohol elimination and provided the compound  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2]$  **I**, containing two Mo–Bi metal bonds in good yields. If the two reagents are employed in a 1:1 ratio the complex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$  **V** is formed initially. However, it rapidly undergoes subsequent reactions under formation of *inter alia*  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}_2]$  **II**, in which two  $\text{BiOtBu}$  moieties bridge two molybdocene units *via* metal bonds. The synthesis of less reactive congeners of **V**,  $[\text{RCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **VIII**;  $\text{H}$  **IX**), was achieved by the reaction between  $[\text{RCp}_2\text{MoH}_2]$  and  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$  **XVI**. The latter was obtained *via* the reaction of  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  with a methanolic  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  solution, in which the hydroxide  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OH})]_n$  **XV** is formed intermediately: When in an analogous reaction aqueous instead of methanolic  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  was used, a white precipitate formed that was identified as  $[(\text{o-Tol})_2\text{BiOH}]_n$  **XV**. Dissolution of **XV** proved to initiate condensation reactions yielding the oxo complex  $[(\text{o-Tol})_2\text{BiOBi}(\text{o-Tol})_2]_n$  **XVII**. **II** proved to be unstable in solution, too: If a solution containing **II** was left stand overnight at room temperature alcohol elimination reactions occurred and  $[\text{MeCpMo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-MeCp})_2]$  **III** (as well as an isomer **III'**) formed, which features a hitherto unprecedented bonding situation, in which a planar  $(\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})$ -ligand bridges three metal centres that are additionally linked through metal-metal bonds. This unusually arrangement is made possible through nonlinear orbital overlaps, that is, “bent bonds” between Bi and C atoms. DFT-calculations were performed in cooperation with M. Brand and G. Schnakenburg in order to obtain insight into the bonding situation of **III**. As well the reactions that take place in the (unsubstituted) parent system were thoroughly analysed theoretically providing detailed information about the thermodynamics and kinetics of their

formation. The conversion of **II** into **III/III'** is thought to be facilitated by *complex induced proximity effects* based on the relatively low distance of the OtBu oxygen atoms to certain <sup>Me</sup>Cp hydrogen atoms in **II**. An intramolecular C–H activation reaction in intermediately generated [Cp\*<sub>2</sub>Mo]-species should be responsible for the formation of [Cp\*{C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}Mo] **X**, which could be crystallized after the reaction of [Cp\*<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] and [Bi(OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>thf]<sub>2</sub>.

Bearing in mind that the synthesis of the first Mo/Bi alkoxides had been achieved by shielding part of the coordination sphere at the Mo centres by organic ligands, a similar approach was pursued in order to prepare the first [Mo–O–Bi] complexes. The reaction of (NBu<sub>4</sub>)[Cp\*MoO<sub>3</sub>] with Ph<sub>3</sub>BiBr<sub>2</sub> and [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(hmpa)<sub>2</sub>]OTf yielded the yellow compounds [Ph<sub>3</sub>Bi(μO–MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] **XI** and [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(μO–MoO<sub>2</sub>Cp\*)]<sub>n</sub> **XIII**, respectively. Owing to the distinct Lewis acidity inherent to Bi<sup>III</sup>-centres, secondary bonds occur within **XIII**, which, as in **XV** and **XVI**, lead to the observed polymeric structure. When a further equivalent of (NBu<sub>4</sub>)[Cp\*MoO<sub>3</sub>] was added to a suspension of **XIII** the polymeric structure was broken up and the complex (NBu<sub>4</sub>)[(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(μO–MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] **XIV** formed, which in contrast to **XIII** shows a good solubility in organic solvents. Employment of (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>] containing the “harder” molybdate dianion did not lead to [Bi<sup>III</sup>–O–Mo<sup>VI</sup>] complexes. However, as reported previously (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ph<sub>3</sub>Bi(MoO<sub>4</sub>)]·3H<sub>2</sub>O can be synthesised *via* the reaction of (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>] with half an equivalent Ph<sub>3</sub>BiBr<sub>2</sub>, and within the frame of this work it could be shown that it indeed contains Mo–O–Bi moieties: after preparation of the solvate-free compound (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ph<sub>3</sub>Bi(μO–MoO<sub>3</sub>)] **XII** crystals could be grown that were subjected to an XRD analysis. This revealed nearly linear Mo–O–Bi units, and subsequent theoretical studies proved those to be a result of ionic bonding between the MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ph<sub>3</sub>Bi<sup>2+</sup> fragments. [Bi<sup>V</sup>–O–Mo<sup>VI</sup>] complexes decompose in solution forming *inter alia* the corresponding phenols, bismut(III)-molybdates as well as higher molybdates. This reaction behaviour seems to highly depend on sterical constraints: While it proved impossible to synthesize the doubly *i*-propyl substituted derivative of **XI** [(2-*i*PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi(μO–MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] (only its decomposition products could be isolated), **XII** must be heated to 60 °C to induce decomposition. In cooperation with U. Simon *et al.* the μ-Oxo complexes **XII** and **XIII** were examined with respect to their potential as Single Source Precursors in material synthesis. The use of **XIII** as precursor in a procedure based on the polyol method successfully led to bismutmolybdate nanoparticles; however, no single phases were obtained, but biphasic materials consisting of Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> were formed instead. One of these materials proved to be capable of sensing ethanol selectively at elevated temperatures.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Das SOHIO-Verfahren.....	3
1.2	Mo( $\mu$ O)Bi Komplexe in der Materialsynthese.....	7
1.2.1	Herstellung von Materialien.....	8
	<i>Das Sol-Gel Verfahren</i> .....	8
	<i>Das Polyol Verfahren</i> .....	10
	<i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i> .....	11
1.2.2	Single Source Precursor.....	12
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Kenntnisstand</b> .....	<b>19</b>
3.1	Verbindungen mit Mo–Bi Bindungen.....	21
3.2	Verbindungen mit sauerstoffverbrückten Molybdän- und Bismutzentren.....	25
<b>4</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b> .....	<b>27</b>
4.1	Intramolekulare C–H Aktivierung in Molybdocen/Bismut Systemen.....	30
4.1.1	Bismutsubstituierte Molybdocene: Synthese von [ $^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2\]$ <b>I</b> .....	31
	<i>Analytische Charakterisierung von [<math>^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2\]</math> <b>I</b></i> .....	32
4.1.2	Ein viergliedriger, planarer Mo <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> -Ring: Synthese von [ $^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}_2\]$ <b>II</b> .....	35
	<i>Analytische Charakterisierung von [<math>^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})_2\}_2\]</math> <b>II</b></i> .....	38
4.1.3	Komplexe mit Bananenbindungen: Synthese von $[(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})_2]$ <b>III/III'</b> und des Konstitutionsisomers $[(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\text{Bi}]_2$ <b>IV</b> .....	40
	<i>Analytische Charakterisierung von <b>III</b> und <b>III'</b></i> .....	48
	<i>Theoretische Analyse der gebogenen Bi–C Bindungen in <b>III</b></i> .....	52

4.1.4 Mechanistische Untersuchung der Reaktionen im System $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ :	
Identifikation des Monohydridkomplexes $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$ <b>v</b> .....	53
Analytische Charakterisierung von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$ <b>v</b> .....	59
4.1.5 Rückkehr zum unsubstituierten Stammsystem:	
Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ <b>vi</b> .....	60
4.1.6 Computerunterstützte Chemie:	
Theoretische Analyse der Bindungsverhältnisse	
in $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Bi}]_2$ <b>7</b> und $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-Cp})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ <b>vi</b>	
sowie der Thermodynamik / Kinetik ihrer Bildung.....	64
Edge Inversion.....	67
4.1.7 Ein weiterer $\text{Mo}_2\text{Bi}_2$ -Vierring:	
Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)\}_2]$ <b>vii</b> .....	68
Analytische Charakterisierung von $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)\}_2]$ <b>vii</b> .....	69
4.1.8 Ein neuartiges Molybdocenmonohydrid:	
Synthese von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$ <b>viii</b> .....	70
Analytische Charakterisierung von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$ <b>viii</b> .....	72
4.1.9 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$ <b>ix</b> .....	73
Analytische Charakterisierung von $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$ <b>ix</b> .....	73
4.1.10 Bildung eines Tuck-in Komplexes:	
Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}]$ <b>x</b> .....	74
Analytische Charakterisierung von $[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}]$ <b>x</b> .....	77
4.1.11 Reaktionen der Komplexe mit Mo–Bi Bindungen .....	78
Versuche zur Öffnung der gebogenen Bi–C Bindungen.....	78
Reaktionen von <b>i</b> und <b>ii</b> mit elementarem Sauerstoff .....	81
4.2 Verbindungen mit sauerstoffverbrückten Bismut- und Molybdänatomen .....	83
Lewis-Acidität des Bismuts und seine Konsequenzen.....	83
Vorüberlegungen zur Darstellung von Komplexen mit Mo–O–Bi Einheiten.....	88
4.2.1 Synthese von $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>xi</b> .....	92
Analytische Charakterisierung von $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>xi</b> .....	93
Elektronenstruktur trigonal-bipyramidaler Hauptgruppenelementverbindungen.....	95
4.2.2 Synthese von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_3)_2]$ <b>xii</b> .....	98
Analytische Charakterisierung von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_3)_2]$ <b>xii</b> .....	99
Theoretische Analyse der Bi–O–Mo Bindungen in <b>xii</b> .....	101
4.2.3 Reaktionen von $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$ mit Bismut(III)-Ausgangsstoffen .....	101
4.2.4 Synthese von $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$ <b>xiii</b> .....	104
Analytische Charakterisierung von $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$ <b>xiii</b> .....	107
Zusammenfassende Betrachtung der Synthese von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{–O–Bi}^{\text{III}}$ Komplexen .....	109



4.2.5	Reaktion von $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ und $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ .....	112
4.2.6	Synthese von $(\text{NBu}_4)[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>xiv</b> .....	113
	<i>Analytische Charakterisierung von <math>(\text{NBu}_4)[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]</math> <b>xiv</b></i> .....	114
	<i>Theoretische Betrachtung der Geometrie und Bindungen in <b>xiv</b></i> .....	116
4.2.7	Strukturelle Charakterisierung von $(\text{NBu}_4)[(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>E5</b> .....	120
4.2.8	Versuche zur Darstellung von Komplexen mit Bi–O–Bi–O–Mo Einheit .....	122
4.2.9	Reaktionen der $\mu$ -Oxo Mo/Bi-Komplexe .....	124
	<i>Oxidationsreaktionen</i> .....	124
	<i>Zersetzung von <math>\text{Bi}^{\text{V}}\text{--O--Mo}^{\text{VI}}</math> Komplexen unter Phenolbildung,</i>	
	<i>Molekülstruktur von <math>(\text{NBu}_4)[(2\text{-iPrC}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]</math> <b>E7</b></i> .....	124
	<i>Reaktionen von <math>[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]_n</math> <b>xiii</b> mit <math>[\text{R}^*\text{Cp}_2\text{MoH}_2]</math> (<math>\text{R} = \text{CH}_3, \text{H}</math>) zu <b>viii, ix</b></i>	
	<i>und mit <math>(\text{NBu}_4)\text{OH}</math> zu <math>[(\text{o-Tol})_2\text{BiOH}]_n</math> <b>xv</b></i> .....	128
4.2.10	<b>xii</b> und <b>xiii</b> als Single-Source Precursoren in der Materialsynthese .....	131
4.3	Synthese einfacher Organobismutalkoxide, -Hydroxide und -Oxide .....	137
4.3.1	Synthese von Di(ortho)tolylbismutmethoxid, $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$ <b>xvi</b> .....	141
	<i>Analytische Charakterisierung von <math>[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n</math> <b>xvi</b></i> .....	145
4.3.2	Synthese von Bis(di(ortho)tolylbismut)oxid, $(\text{o-Tol})_2\text{BiOBi}(\text{o-Tol})_2$ <b>xvii</b> .....	146
	<i>Analytische Charakterisierung von <math>(\text{o-Tol})_2\text{BiOBi}(\text{o-Tol})_2</math> <b>xvii</b></i> .....	149
4.3.3	Synthese von Di(ortho)tolylbismuthydroxid, $[(\text{o-Tol})_2\text{BiOH}]_n$ <b>xv</b> .....	150
	<i>Analytische Charakterisierung von <math>[(\text{o-Tol})_2\text{BiOH}]_n</math> <b>xv</b></i> .....	152
	<i>Zusammenfassende Betrachtung zur Bildung und Reaktionen von <math>[(\text{o-Tol})_2\text{BiOH}]_n</math> <b>xv</b></i> .....	153
4.3.4	Synthese von Bismutbut-1-en-3-olat, $[\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3]$ <b>xviii</b> .....	155
	<i>Analytische Charakterisierung von <math>\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3</math> <b>xviii</b></i> .....	156
5	<b>Zusammenfassung</b> .....	159
6	<b>Experimenteller Teil</b> .....	165
6.1	<b>Allgemeines</b> .....	167
6.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Geräte .....	167
	<i>NMR-Spektroskopie</i> .....	167
	<i>IR-Spektroskopie</i> .....	168
	<i>Elementaranalyse</i> .....	168
	<i>Massenspektrometrie</i> .....	168
6.1.2	Ausgangsverbindungen und Reagenzien .....	169

6.2	Synthesevorschriften und analytische Daten .....	171
6.2.1	Di( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)Molybdän-bis(Bismut-di( <i>tert</i> )butylat), [ <sup>Me</sup> Cp <sub>2</sub> Mo{Bi(OtBu) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> <b>I</b> .....	171
6.2.2	Bis{di( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)Molybdän( $\mu$ -Bismut( <i>tert</i> )butylat)}, [ <sup>Me</sup> Cp <sub>2</sub> Mo{ $\mu$ -Bi(OtBu)}] <b>II</b> .....	172
6.2.3	( $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl)( $\mu_3$ - $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -methylcyclopentadienyliden)Molybdän- Bismut-di( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)Molybdän, [( $\eta^5$ - <sup>Me</sup> Cp)Mo( $\mu_3$ - $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Me)Bi <sub>2</sub> Mo( $\eta^5$ - <sup>Me</sup> Cp) <sub>2</sub> ] <b>III</b> .....	173
6.2.4	Bis(Molybdocen- $\mu$ -Bismutbut-1-en-3-olat), [Cp <sub>2</sub> Mo{ $\mu$ -Bi(OCH(CH <sub>3</sub> )CHCH <sub>2</sub> )}] <sub>2</sub> <b>VII</b> .....	175
6.2.5	Di(methylcyclopentadienyl)Molybdänhydrid(di( <i>ortho</i> )tolyl)bismutin, [ <sup>Me</sup> Cp <sub>2</sub> Mo(H){Bi( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> }] <b>VIII</b> .....	176
6.2.6	Molybdocenhydrid(di( <i>ortho</i> )tolyl)bismutin, [Cp <sub>2</sub> Mo(H){Bi( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> }] <b>IX</b> .....	177
6.2.7	Triphenylbismut-bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyltrioxomolybdat), [Ph <sub>3</sub> Bi( $\mu$ O-MoO <sub>2</sub> Cp*)] <sub>2</sub> <b>XI</b> .....	178
6.2.8	Tetrabutylammoniumtriphenylbismutdimolybdat, (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ph <sub>3</sub> Bi( $\mu$ O-MoO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <b>XII</b> .....	179
6.2.9	Di( <i>ortho</i> )tolylbismut-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyltrioxomolybdat), [( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> Bi( $\mu$ O-MoO <sub>2</sub> Cp*)] <sub>n</sub> <b>XIII</b> .....	181
6.2.10	Tetrabutylammonium-di( <i>ortho</i> )tolylbismut-bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopenta- dienyltrioxomolybdat), (NBu <sub>4</sub> )[( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> Bi( $\mu$ O-MoO <sub>2</sub> Cp*)] <sub>2</sub> <b>XIV</b> .....	182
6.2.11	Di( <i>ortho</i> )tolylbismuthydroxid, [( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> BiOH] <sub>n</sub> <b>XV</b> .....	183
6.2.12	Di( <i>ortho</i> )tolylbismutmethanolat, [( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> Bi(OCH <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> <b>XVI</b> .....	184
6.2.13	$\mu$ -Oxobis(di( <i>ortho</i> )tolyl)bismutin, ( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> BiOBi( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> <b>XVII</b> .....	185
6.2.14	Natriumbut-3-en-2-olat, [Na(OCH(CH <sub>3</sub> )CHCH <sub>2</sub> )] <b>Eg</b> .....	186
6.2.15	Bismutbut-1-en-3-olat, [Bi(OCH(CH <sub>3</sub> )CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <b>XVIII</b> .....	187
7	Röntgenstrukturanalyse .....	189
7.1	Allgemeines .....	191
7.2	Röntgenstrukturdaten .....	192
7.2.1	[ <sup>Me</sup> Cp <sub>2</sub> Mo{Bi(OtBu) <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> <b>I</b> .....	192
7.2.2	[ <sup>Me</sup> Cp <sub>2</sub> Mo{ $\mu$ -Bi(OtBu)}] <b>II</b> .....	192
7.2.3	[( $\eta^5$ - <sup>Me</sup> Cp)Mo( $\mu_3$ - $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Me)Bi <sub>2</sub> Mo( $\eta^5$ - <sup>Me</sup> Cp) <sub>2</sub> ] <b>III</b> .....	192
7.2.4	[( $\eta^5$ - <sup>Me</sup> Cp)Mo( $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^1$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Me)Bi] <sub>2</sub> <b>IV</b> .....	193
7.2.5	[( $\eta^5$ -Cp)Mo( $\mu_3$ - $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> )Bi <sub>2</sub> Mo( $\eta^5$ -Cp) <sub>2</sub> ] <b>VI</b> .....	193

7.2.6	$[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$ <b>viii</b>	194
7.2.7	$[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$ <b>ix</b>	195
7.2.8	$[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}]$ <b>x</b>	195
7.2.9	$[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>xi</b>	196
7.2.10	$(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_3)_2]$ <b>xii</b>	196
7.2.11	$[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_n]$ <b>xiii</b>	197
7.2.12	$(\text{NBu}_4)[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>xiv</b>	197
7.2.13	$[(\text{o-Tol})_2\text{BiOH}]_n$ <b>xv</b>	198
7.2.14	$[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$ <b>xvi</b>	198
7.2.15	$(\text{o-Tol})_2\text{BiOBi}(\text{o-Tol})_2$ <b>xvii</b>	199
7.2.16	$[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)\}_2]$ <b>E1</b>	199
7.2.17	$(\text{NBu}_4)[(2,4,6\text{-iPr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>E5</b>	200
7.2.18	$(\text{NBu}_4)[(2\text{-iPrC}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ <b>E7</b>	200
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	201
8.A	Formelübersicht	203
8.B	Spektrenanhang	206
8.c	DFT-Geometrieoptimierte Struktur von <b>iii</b>	223
8.d	Splitlagenstruktur von <b>vi</b>	224
8.E	Polymorphe Molekülstruktur von <b>xi</b>	225
8.F	DFT-Geometrieoptimierte Struktur von <b>xii</b>	226
8.G	Molekülstruktur von <b>xiv'</b>	227
8.H	DFT-Geometrieoptimierte Struktur von <b>xiv</b>	228
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	231

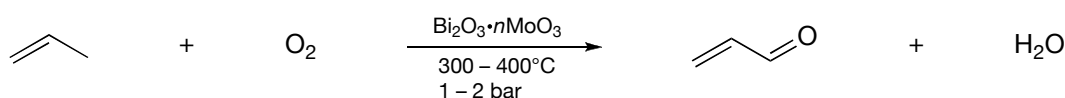


# **1 Einleitung**



## 1.1 Das Sohio-Verfahren

Die bemerkenswerte katalytische Aktivität von  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$  ( $n = 1, 2, 3$ ) Phasen bei der allylischen Oxidation von Propen<sup>†</sup> wurde 1957 von der Firma *Standard Oil of Ohio* (Sohio) entdeckt und wird seitdem für die großindustrielle Herstellung von Acrolein oder Acrylnitril ausgenutzt (Schema 1).<sup>1</sup> Acrolein und Acrylnitril sind wichtige organische Grundchemikalien, die weltweit in großen Mengen hergestellt werden. Industrielle Folgeprodukte des Acroleins sind unter anderem Glycerin und Methionin, Acrylnitril ist Ausgangsstoff für die Herstellung zahlreicher Kunststoffe.

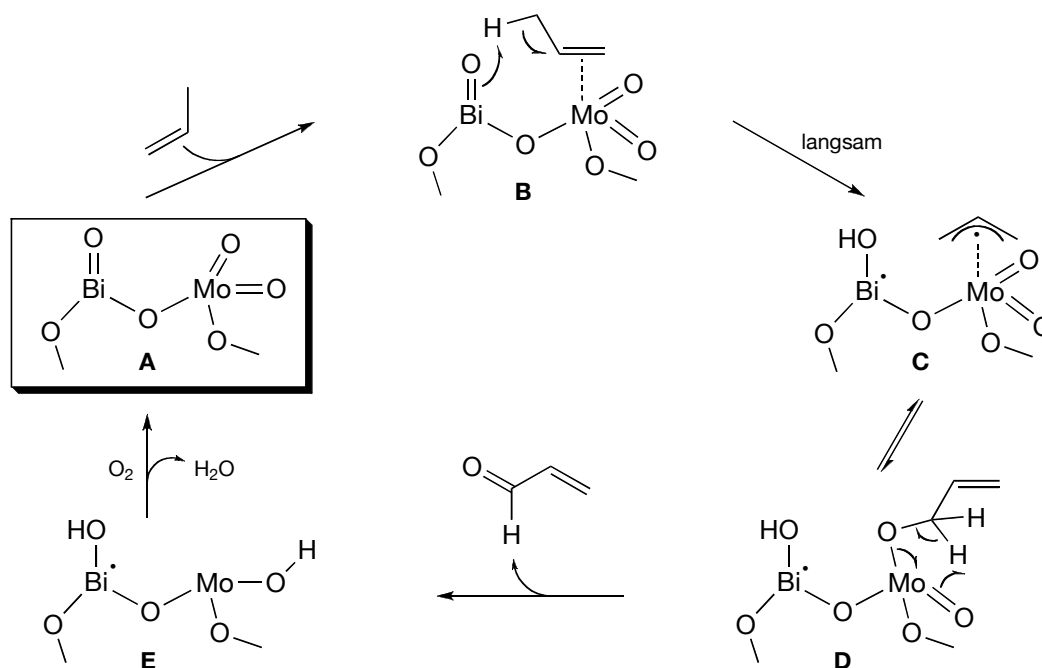


Schema 1. Oxidation von Propen zu Acrolein an Bismutmolybdatkatalysatoren.

Wie bei einem kommerziell betriebenen Prozess nicht anders zu erwarten, wurden im Lauf der Jahre große Anstrengungen unternommen, das Verfahren zu optimieren und seine Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. Umsatz und Selektivität konnten durch Inkorporation zusätzlicher Metalloxide in das ursprüngliche Katalysatorsystem stark erhöht werden, und multimetallische Oxide wie  $(\text{Bi}, \text{X})\text{-Mo-O}_n$  ( $\text{X} = \text{Fe}, \text{Ce}, \text{Cr}$ ; einphasig) oder  $\text{Bi-Mo-O}_n / \text{X-Mo-O}_n$  ( $\text{X} = \text{Fe}, \text{Ce}$ ; mehrphasig) haben schon seit längerem die reinen Bismutmolybdate als Katalysatoren abgelöst.<sup>1,2</sup> Es wurde aber auch für diese Systeme nachgewiesen, dass die Katalysatoroberfläche aus  $\text{Mo/Bi-Oxide}$ n konstituiert ist und die aktiven Zentren der Katalysatoren diese beiden Metalle enthalten.<sup>3</sup> Trotz aller Fortschritte bei der Prozessoptimierung sind allerdings weder die genauen Funktionsprinzipien der Mischoxide noch die Gründe für die Notwendigkeit gerade des Bismutmolybdats im Detail verstanden, sie sind vielmehr seit langem Gegenstand kontroverser Diskussionen.<sup>1</sup> Dies erschwert natürlich eine rationale Entwicklung selektiverer Katalysatoren, was insbesondere bei der Oxidation von Propen zu Acrolein (Umsatz 90 – 95%, Ausbeute 80%) noch immer wünschenswert ist. In den 80er Jahren wurde von *R. K. Grasselli et al.* basierend auf spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen ein Mechanismus vorgeschlagen,<sup>2</sup> der in der Folge im Wesentlichen auch durch *ab initio* Rechnungen von *Y. H Jang* und

<sup>†</sup> Von den zahlreichen bekannten Bismutmolybdatphasen sind nur drei für die selektive Olefin(ammon)oxidation von Bedeutung: Die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen ( $n = 1, 2, 3$ ).<sup>1</sup>

W. A. Goddard III bestätigt wurde.<sup>4</sup> Schema 2 fasst die aktuellen Vorstellungen über den Verlauf der allylischen Oxidation von Propen zu Acrolein an Bismutmolybdatoberflächen (SOHIO-Prozess) zusammen.



Schema 2. Möglicher Mechanismus für die Oxidation von Propen an Bismutmolybdatkatalysatoren.

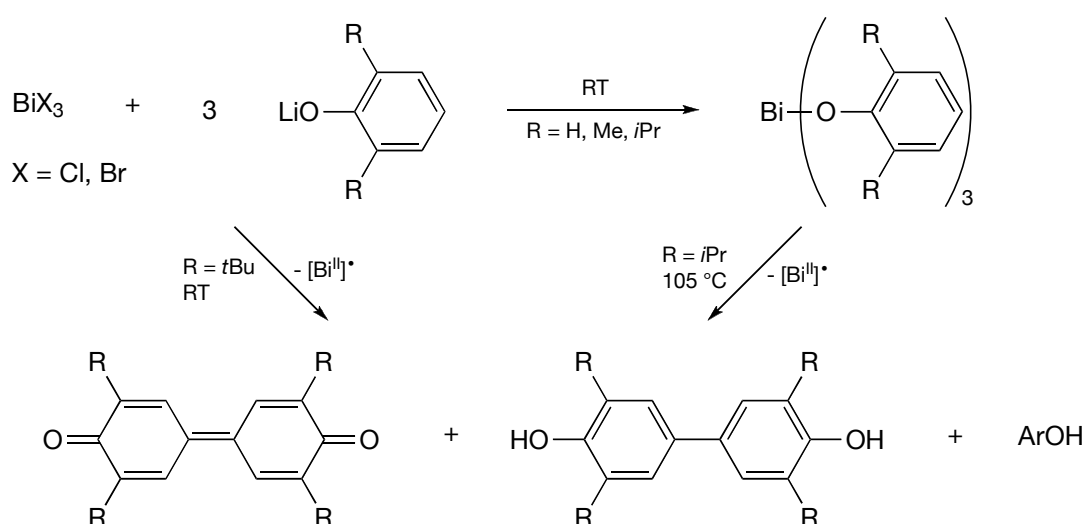
Es wird davon ausgegangen,<sup>1</sup> dass Propen zunächst an der Katalysatoroberfläche (A) koordiniert oder chemisorbiert wird (B), woran sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Abstraktion eines H-Atoms anschließt. Es gilt als gesichert, dass darin ein Bismutzentrum involviert ist, vermutlich terminale Bi=O Einheiten, doch es werden auch verbrückende Bi–O–Mo bzw. Bi–O–Bi Gruppierungen diskutiert. Dabei wird ein Allylradikal erzeugt, das im  $\eta^3$ -Modus an ein Molybdänzentrum bindet (C), bevor es in einem schnellen Folgeschritt abgefangen wird (D). Es ist wahrscheinlich, dass dies durch eine Mo=O Einheit erfolgt, doch wird gerade in jüngerer Zeit auch die Möglichkeit einer Beteiligung von verbrückenden  $\mu$ -Oxo Funktionen (Mo–O–Mo oder Mo–O–Bi) an diesem Reaktionsschritt diskutiert. In jedem Fall wird nach einer zweiten H-Atomabstraktion Acrolein freigesetzt und der reduzierte Katalysator (E) mit  $O_2$  unter Eliminierung von Wasser regeneriert (A).

Da die in Schema 2 diskutierten kurzlebigen Intermediate B–E in den Bismutmolybdat-festkörper eingebunden sind, ist ihre direkte Untersuchung und Identifizierung schwierig. Daher wurden zur Unterstützung der mechanistischen Vorschläge Versuche unternommen, Modellverbindungen für die angenommenen Oberflächenspezies zu synthetisieren. Diese enthielten lange Zeit nur jeweils eines der beiden Metalle, und Verbindungen, in denen Molybdän- und Bismutatome, ähnlich wie im Katalysator, durch sauerstoffhaltige Liganden verbrückt werden, wurden erst in jüngster Zeit zugänglich (*vide* 3.2). Nichtsdestotrotz vermögen auch die



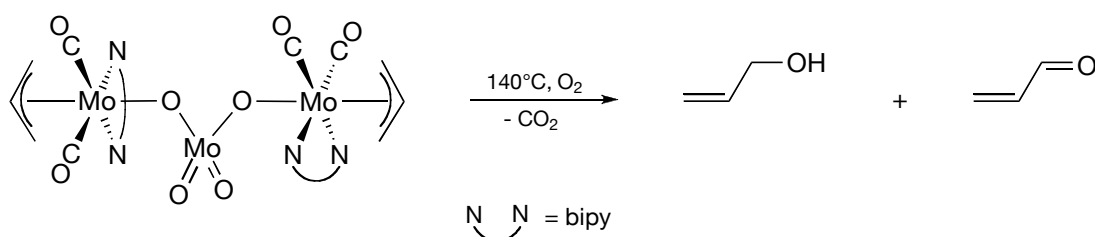
homometallischen Komplexe wichtige Teilschritte des in Schema 2 gezeigten Katalysezyklus nachzuvollziehen.

Die Koordination von Propen an ein hochvalentes  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Zentrum (B) ist zwar ungewöhnlich, aber nicht unmöglich, wie einige in den letzten Jahren synthetisierte Komplexe zeigen, in denen Olefine an ein  $d^0$ -Metallzentrum koordiniert sind.<sup>5</sup> Zudem haben Untersuchungen in Lösung gezeigt, dass  $\text{Mo}^{\text{IV}}=\text{O}$  Einheiten Olefine binden können und auch Wechselwirkungen mit  $\text{Mo}^{\text{V}}=\text{O}$  Gruppen wurden bereits beobachtet.<sup>6</sup> Eine ähnliche Reaktivität wie die Spezies B in Schema 2 zeigten Bismutalkoxide mit sterisch anspruchsvollen Liganden.  $\text{Bi}(\text{OR})_3$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Di}(\text{tert})\text{butylphenyl}$ ) konnte nicht isoliert werden, da es sich bereits bei Raumtemperatur zu Produkten zersetzte, die auf eine homolytische Spaltung der Bi–O Bindungen unter Bildung von (instabilen)  $\text{Bi}^{\text{II}\bullet}$ -Radikalen schließen lassen (Schema 3).<sup>7</sup>



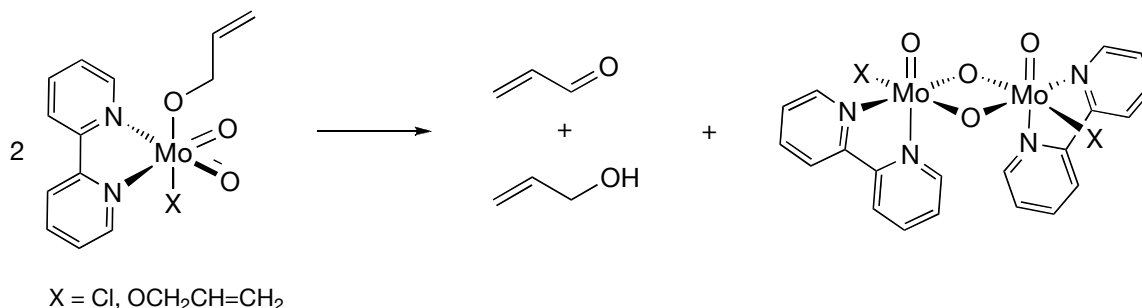
Schema 3. Zersetzung von Bismutalkoxiden unter Bildung von  $\text{Bi}^{\text{II}\bullet}$ -Radikalen.

Modellkomplexe für die Spezies C sind bislang noch unbekannt, doch kommt der Allyloxo-komplex  $[\{(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{bipy})\text{MoO}\}_2\text{MoO}_2]$  einer solchen sehr nahe. Zwar weist das Molybdänatom, an das der Allylligand koordiniert ist, nur eine Oxidationsstufe von +II auf, doch werden beim Erwärmen Allylradikale freigesetzt und in Gegenwart von Sauerstoff entstanden Allylalkohol und Acrolein, was nahe legt, dass Umwandlungen ähnlich wie in Schema 2 ( $\text{C} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{E}$ ) erfolgen (Schema 4).<sup>8</sup>



Schema 4. Abspaltung von Acrolein aus einem Allylmolybdänkomplex.

J. A. Osborn *et al.* publizierten Modellverbindungen für die Spezies D, welche sich, ähnlich wie bei der zweiten H-Atomabstraktion in Schema 2, beim Erwärmen unter Bildung von Acrolein zersetzten (Schema 5).<sup>9</sup>



Schema 5. Modellierung der zweiten H-Abstraktion bei der Propenoxidation unter Freisetzung von Acrolein.

Die vorgestellten Modellkomplexe haben sich als wertvoll zur Untermauerung vieler im *Grasselli-Mechanismus* angestellten Annahmen erwiesen. Allerdings ist es bisher noch nicht gelungen, die Mo–O–Bi Strukturelemente, welche für den Aufbau der Katalysatoroberfläche und ihre Funktionalität von grundlegender Bedeutung sind, in einer Molekülverbindung nachzuempfinden. Für eine möglichst naturgetreue Modellierung der Konstitution des „wahren“ Festkörperkatalysators sind aber solche heterometallischen Komplexe unabdingbar. Zudem könnten mit ihrer Hilfe Erkenntnisse über die Multifunktionalität der aktiven Zentren der bimetallicen Metalloxide gewonnen werden. Erste Erfolge auf dem Gebiet sauerstoffverbrückter Mo/Bi-Komplexe wurden in jüngster Zeit durch die Synthese von Mo/Bi-Alkoxiden zwar bereits erzielt (*vide* 3.2), doch blieb der Zugang zu molekularen Verbindungen mit  $\mu$ -Oxo Mo–O–Bi Strukturelementen weiterhin verschlossen und eine zentrale Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren.

## 1.2 Mo( $\mu$ O)Bi Komplexe in der Materialsynthese

$\mu$ -Oxo Mo–O–Bi Komplexe sind nicht nur wegen ihrer Rolle als Modellverbindungen für Oberflächenstrukturen der im SOHIO-Verfahren verwendeten Bismutmolybdatkatalysatoren von großer Relevanz, sondern sind auch in materialwissenschaftlicher Hinsicht bedeutsam. Der rasante Fortschritt in der Mikroelektronik, der in der letzten Dekade zu einer explosionsartigen Verbreitung von Mobiltelefonen, Computern, Digitalkameras und vielen weiteren elektronischen Konsumgütern geführt hat, beruht nicht zuletzt auf der Entwicklung hochfunktionaler Materialien. Die Materialwissenschaft ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet, in dem unter anderem Physiker und Chemiker sich mit der Entwicklung, Optimierung und Anwendung neuer bzw. bekannter Materialien auseinandersetzen. Insbesondere die zunehmende Miniaturisierung der Bauelemente elektronischer Geräte stellt immer höhere Ansprüche an die darin eingesetzten Materialien. In diesem Zusammenhang ist die Erzeugung von Nanoteilchen und dünnen Filmen funktionaler Stoffe aktuell von großer Bedeutung. Oxidische Materialien, vor allem multimetallische Oxide mit Perowskit ähnlichen Kristallstrukturen, spielen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle, da sie oft elektrische und optische Eigenschaften haben, die für viele Anwendungen nutzbar sind. Seit jüngerer Zeit besteht auch an bismuthaltigen Metalloxiden ein zunehmendes Interesse.<sup>10</sup> Dies ist zum einen auf ihre ähnlich guten oder sogar überlegenen Eigenschaften im Vergleich zu den herkömmlichen Materialien zurückzuführen. Aber besonders die für ein Schwermetall äußerst geringe Toxizität hat aufgrund der zunehmenden Bedeutung umweltpolitischer Aspekte dazu geführt, dass die Chemie des Bismuts und seiner Verbindungen eine immer stärkere Beachtung findet und in den Fokus anwendungsorientierter Forschung geraten ist. So wird derzeit z.B. der Ersatz von blei- durch bismuthaltige Materialien zunehmend in Betracht gezogen.<sup>11</sup> Wichtige Beispiele für Materialien, in denen Bismut enthalten ist, sind die Bi-Sr-Ca-Cu-O Supraleiter  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_n\text{O}_x$  ( $n = 2, 3$ )<sup>12</sup> oder die strukturell verwandten, ferroelektrischen *Aurivillius* Phasen  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  bzw.  $\text{SrBi}_2(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_9$ . Letztere werden aufgrund ihrer überlegenen Eigenschaften zukünftig wohl Anwendungen als Speichermedien (FRAM, NVRAM) finden und das bleihaltige  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ersetzen.<sup>13</sup> Zunehmendes Interesse finden aktuell auch multiferroische Oxide wie beispielsweise  $\text{BiFeO}_3$ . Materialien dieses Typs besitzen gleichzeitig ferromagnetische und ferroelektrische Eigenschaften, deren Kopplung interessante magnetoelektrische Effekte hervorbringt.<sup>14</sup> Etwas länger bekannt sind die katalytischen und sensorischen Eigenschaften der Bismutmolybdatphasen  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$ , die seit vielen Jahren bei der Propenoxidation zu Acrolein bzw. Acrylnitril nach dem SOHIO-Verfahren eingesetzt werden (*vide supra*). Neben diesen

ausgewählten Beispielen existieren noch viele weitere bismuthaltige Oxide, denen ein großes anwendungstechnisches Potential zugesprochen wird.

### 1.2.1 Herstellung von Materialien

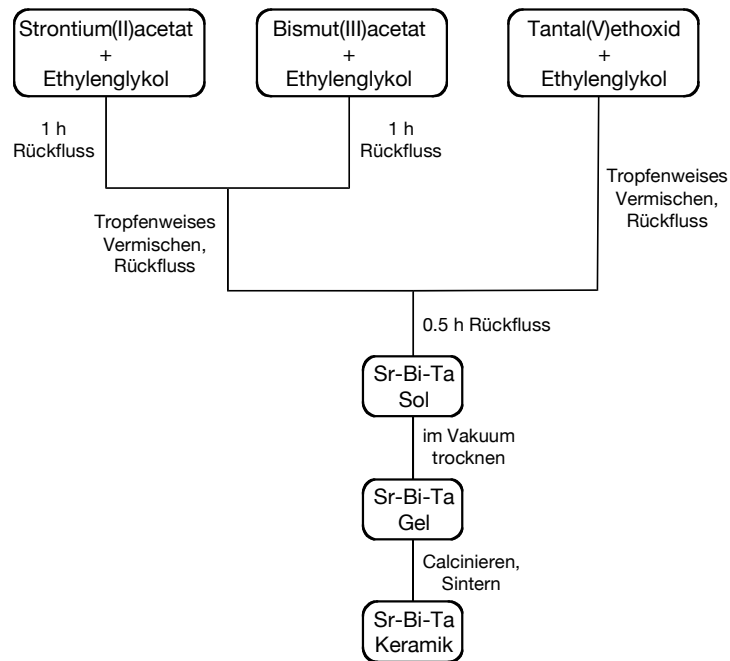
Den Anforderungen der Mikroelektronik werden Oxide, die nach traditionellen Methoden der Festkörpersynthese hergestellt werden, oft nicht mehr gerecht. Dort werden in der Regel Oxide oder Carbonate der materialkonstituierenden Komponenten vermischt, zermahlen, gepresst und im Anschluss daran längere Zeit bei hohen Temperaturen gesintert. Solch drastische Bedingungen sind nötig, da zur Bildung der neuen (Misch)Phase zunächst die Kristallstrukturen der Ausgangsstoffe zerstört werden müssen, bevor die Metallkationen sich durch Diffusion über die Kontakte an den Korngrenzen vermischen können und ein neues Kristallgitter aufgebaut werden kann. Die hohen Temperaturen, die zur Überwindung der Diffusionsbarriere nötig sind, führen meist zur Bildung der thermodynamisch stabilsten Phase und die gezielte Herstellung einer (z.B. metastabilen) Phase ist daher oft nicht möglich. Probleme bei der diffusionskontrollierten Vermischung der Komponenten führen darüber hinaus oft zu inhomogenen und verunreinigten Phasen. Nanoteilchen agglomerisieren unter diesen Bedingungen (lang andauernde hohe Temperaturen) zu größeren Partikeln und die Herstellung dünner Filme auf temperaturempfindlichen Substraten verbietet sich von selbst.

Moderne Synthesen für oxidische Materialien gehen meist von *molekularen* Vorstufen aus, den so genannten *Precursoren*, welche auf molekularer Ebene vermischt und im Anschluss nach verschiedenen Verfahren gezielt in die gewünschten Oxide umgewandelt werden. Die bessere Durchmischung der Komponenten und damit einhergehend die um vieles milderen Bedingungen bei der Kristallisation bzw. dem Verdichten der neuen Phase führen zu homogenen Materialien von überlegener Morphologie. Die mildere Temperaturbehandlung fern vom thermodynamischen Gleichgewicht ermöglicht darüber hinaus die Herstellung metastabiler Phasen; bei entsprechender Prozessführung können auch Nanoteilchen erhalten werden. Im Anschluss werden moderne Methoden der Materialsynthese kurz vorgestellt, die allesamt auf der Verwendung molekularer Precursoren beruhen.

### Das Sol-Gel Verfahren

Grundgedanke beim Sol-Gel Verfahren<sup>15</sup> ist das eingehende Mischen molekularer Vorstufen durch Auflösen in einer Flüssigkeit und Bildung einer homogenen Lösung. Typische Vorstufen für die Erzeugung oxidischer Materialien sind Metallalkoxide, -carboxylate oder - $\beta$ -diketonate. Nach dem Lösen werden sie durch kontrollierte Reaktionen (wie beispielsweise Hydrolyse und dadurch induzierte Kondensationsprozesse zwischen den generierten M–OH Funktionen)

in ein Sol überführt. Ein Sol ist eine kolloidale Lösung, bei der (Nano-)Partikel in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Eine Aggregation dieser Partikel zu größeren Einheiten, was schließlich zu einer (unkontrollierten) Niederschlagsbildung führen würde, muss durch Stabilisierung des Sols verhindert werden. Die Stabilisierung kann durch elektrostatische Wechselwirkungen (Stern'sches Doppelladungswolkenmodell) oder durch chemische Modifikation der reagierenden Partikel erfolgen, wobei das Ziel ein möglichst hoher Feststoffgehalt ohne das Eintreten einer (ungewollten) Gelbildung ist. Die Gelbildung erfolgt gezielt durch eine Destabilisierung des Sols im Zuge fortschreitender Kondensation und Vernetzung der vormaligen Precursoren. Dies kann mittels pH-Änderung oder Aufkonzentrieren des Sols (Verdampfen des Lösungsmittels) induziert werden. Das resultierende Gel kann als ein solvatisiertes Metalloxid angesehen werden: Das Oxid liegt in Form eines weitmaschigen Netzwerks vor, dessen Zwischenräume z.B. mit einer flüssigen Phase „gefüllt“ sind (nach der Art der Porenfüllung lassen sich verschiedene Arten von Gelen unterscheiden). Durch die folgenden Trocknungs- und Sinterprozesse wird das Netzwerk ausgebaut und das entstandene Material verdichtet. Wegen der innigen Vermischung der Komponenten und den teilweise vorgefertigten Strukturelementen für das Kristallgitter ist eine Temperaturbehandlung unter sehr viel milderer Bedingungen möglich als bei der konventionellen Synthese. Da sehr viele Sol-Typen mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen hergestellt werden können und auch die nachfolgende Gelbildung (u.a. in Abhängigkeit von den organischen Resten der Precursoren) variiert werden kann, lässt sich eine große Vielfalt nicht nur oxidischer Festkörper herstellen. Setzt man reine Precursoren ein, werden auch hochreine Produkte erhalten, deren Zusammensetzung sehr homogen ist. Die Verdampfungsprozesse beim Trocknen können darüber hinaus zu sehr porösen Materialien mit interessanten Mikrostrukturen führen. Es existieren drei prinzipielle Verfahren, um mittels eines Sol-Gel Prozesses einen Feststoff herzustellen. Zum einen kann ein Sol explizit durch Mischen feiner Partikel in einer Flüssigkeit unter Bedingungen, welche die Bildung einer kolloidalen Suspension ermöglichen (d.h. ein Ausfällen verhindern, (Stabilisierung)), hergestellt und danach gezielt in ein Gel überführt werden. In den beiden anderen Verfahren wird ein Sol durch Hydrolyse von z.B. Alkoxiden *in situ* hergestellt und direkt in ein Gel überführt. Man unterscheidet sie nach Art der Folgebehandlung des resultierenden Gels. Wird das Gel unter überkritischen Bedingungen getrocknet, resultiert ein *Aerogel*, ein Material mit niedriger Dichte. Wird das nach der Hydrolyse erhaltene Gel unter normalen Bedingungen getrocknet, erhält man ein *Xerogel*, welches im Anschluss an Alterungs- und Trocknungsvorgänge thermisch verdichtet werden kann. Am Beispiel der Herstellung des ferroelektrischen  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sei der Ablauf des Sol-Gel Verfahrens (Solbildung – Gelbildung – Trocknung – Verdichtung) noch einmal schematisch zusammengefasst (Schema 6).<sup>13c</sup>



Schema 6. Herstellung von SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> mittels Sol-Gel Verfahren.

Durch Anwendung des Sol-Gel Verfahrens konnten viele oxidische Materialien in hoher Reinheit und mit verbesserten Eigenschaften erhalten werden. Im Hinblick auf eine Herstellung von Nanopartikeln sind allerdings besondere Bedingungen erforderlich. Zwar entstehen bei der Sol- und der folgenden Gelbildung kleine Primärpartikel im Nanometerbereich, doch verhindert die sehr intensive Aggregation im Verlauf der Gelbildungsprozesse im Allgemeinen die direkte Weiterverarbeitung zu nanoskaligen Teilchen.

## Das Polyol Verfahren

Die Polyol-Methode kann, wenn sie zur Herstellung oxidischer Materialien angewendet wird, auch als ein bei erhöhter Temperatur durchgeführter Sol-Gel Prozess aufgefasst werden. Sie findet vor allem für die Erzeugung von Nanoteilchen Anwendung und viele homo- oder multimetallische Oxide mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 30 – 300 ppm wurden auf diese Weise bereits synthetisiert.<sup>16</sup> Die entsprechenden Materialprecursoren werden in einem Polyalkohol wie beispielsweise Diethylenglykol aufgelöst und durch Zugabe einer definierten Menge an Wasser hydrolysiert. Der chelatisierende Polyalkohol bedeckt die Wachstumsflächen der entstehenden Oxopartikel und verhindert so ein inhomogenes Wachstum und die Agglomeration der Teilchen. Auf diese Weise entstehen Suspensionen verschiedenster Materialien, die in manchen Fällen unmittelbar nach der Synthese oder nach Abtrennung und kurzzeitigem Erhitzen auf vergleichsweise niedrige Temperaturen eine hohe Kristallinität aufweisen. Durch Tauchen oder *Spin-Coating* können zudem direkt aus der Suspension dünne und homogene Filme von Oxidpartikeln auf verschiedenste Substrate aufgetragen werden. Eine

schematische Darstellung der Prozessführung beim Polyol-Verfahren findet sich in 4.2.10 am Beispiel der Herstellung von Bismutmolybdat-Nanopartikeln.

### Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Der Abscheidung dünner Filme funktioneller oxidischer Materialien auf verschiedensten Substraten kommt durch die zunehmende Miniarisierung elektronischer Bauelemente in der Mikroelektronik eine immer größer werdende Bedeutung zu. Die für die Erzeugung dünner Filme angewendeten Techniken lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. Physikalische Dampfabscheidung, 2. Lösungsmethoden und 3. Chemische Dampfabscheidung.<sup>17</sup> Zur ersten Gruppe zählt man Methoden wie Molekularstrahl-Sputtering, Ionenstrahl-Sputtering oder Laserablation, während ein im Sol-Gel Prozess erzeugtes Gel durch Tauchen oder *Spin-Coating* auf eine Oberfläche aufgebracht werden kann. *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (Mocvd) und seine Varianten stellen eine sehr vielseitige Methode für die Erzeugung homogener, gleichförmiger und sehr dünner Oberflächen dar. Bei einem Mocvd Prozess werden in der Gasphase transportierte molekulare Komponenten durch chemische Reaktionen in der Gasphase (z.B. mit Wasserdampf, Sauerstoff, Ozon) oder an (heißen) Oberflächen in fest haftende Beschichtungen umgewandelt. Die verwendeten molekularen Precursoren für die Abscheidung oxidischer Filme sind in der Regel Metallalkoxide,  $\beta$ -Diketonate, Metallalkyle oder Metallamide, deren organische Liganden maßgeblich an einem erfolgreichen Prozess beteiligt sind. Eine hohe Flüchtigkeit der Materialvorstufen ist mittlerweile nicht mehr zwingend erforderlich, da auch Methoden entwickelt wurden, in denen die Komponenten in gelöster Form eingesetzt werden können (LI-Mocvd, *Liquid-Injection Mocvd*). Essentielle Voraussetzung für einen erfolgreichen Mocvd-Prozess ist die Verfügbarkeit von Precursoren mit geeigneten physikalischen Charakteristika und dem gewünschten Zersetzungsverhalten. Damit die wachsende Schicht nicht durch Kohlenstoff kontaminiert wird, sollten die organischen Zerfallsprodukte unreaktiv und flüchtig sein. Für die Erzeugung multimetallischer Oxidfilme werden meist Mischungen von Precursoren eingesetzt. Voraussetzung für die Bildung homogener Filme ist ein ähnliches physikalisches Verhalten der einzelnen Precursoren hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit. Vorteile birgt hierbei die Verwendung von *Single Source Precursoren* (SSP, *vide infra*). Wird durch den Mocvd-Prozess nicht bereits eine kristalline oxidische Schicht direkt erzeugt, so kann die Ausbildung eines Kristallgitters durch nachträgliche thermische Behandlung unter milden Bedingungen induziert werden.

### 1.2.2 Single Source Precursor

Der Sol-Gel Prozess, das Polyol Verfahren und MocVD sind moderne Methoden, die von großer Bedeutung für die Herstellung funktionaler oxidischer Materialien sind. Sie werden auch für die Synthese bismuthaltiger Oxide angewendet und wie aus den jeweiligen Erläuterungen hervorgeht, ist die Existenz molekularer Vorstufen eine notwendige Bedingung für eine erfolgreiche Materialsynthese nach diesen Verfahren. Bismutalkoxide (*vide* 4.3) haben sich dabei als gute Precursoren sowohl für das Sol-Gel Verfahren als auch in MocVD Prozessen erwiesen. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren zahlreiche homoleptische Bismutalkoxide synthetisiert und für Materialsynthesen eingesetzt.<sup>10</sup> So fand  $\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$  beispielsweise Verwendung bei der Abscheidung dünner Bi-Ta-O Oxide.<sup>18</sup>

Bei der Herstellung bi- und multimetallischer Oxide besteht in jüngerer Zeit zunehmend der Trend, die Anzahl der Precursorkomponenten im Verfahren möglichst zu reduzieren und im Idealfall *Single Source* Precursoren zu verwenden, die alle im Material vorhandenen Metalle in einem einzigen Vorläufer vereinigen. Grund dafür sind die oft inkompatiblen physikalischen Eigenschaften der einzelnen Vorstufen in einem Precursorengemisch. Unterschiedliche Flüchtigkeiten, Löslichkeiten sowie Hydrolyse- bzw. thermisches Zersetzungsverhalten erschweren die Kontrolle über die Umwandlung der Precursoren und die Bildung eines homogenen Materials der gewünschten Zusammensetzung. Darüber hinaus können in Precursormischungen unerwünschte chemische Transformationen zwischen den unterschiedlichen Komplexen erfolgen. Um den individuellen Charakteristika der Precursoren gerecht zu werden, kann somit für einen erfolgreichen Prozess ein aufwendiger apparativer Aufbau und die Lösung eines komplexen Optimierungsproblems erforderlich sein. In diesem Zusammenhang bieten SSP zahlreiche Vorteile: Der Einsatz einer einzelnen Komponente vereinfacht das Optimierungsproblem bei der Prozessführung erheblich, die innige Vermischung der materialkonstituierenden Komponenten auf nunmehr molekularer Ebene führt zu außergewöhnlich homogenen Materialien, die oft unter bestechend milden Bedingungen kristallisiert werden können. Die Erzeugung von Nanoteilchen und die Abscheidung auch metastabiler Oxide auf temperaturempfindlichen Substraten wird damit weitergehend vereinfacht. So kann beispielsweise aus dem heterometallischen Alkoxid  $[\text{ZnGa}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_8]_2$  bereits bei 300°C ein kristalliner  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ -Film erhalten werden, während die Verwendung einer Precursormischung bestehend aus den Acetaten und Nitraten Temperaturen um 600°C erforderlich macht.<sup>19a</sup> Das Metallverhältnis im SSP wird in der Regel auch nach seiner Umwandlung in ein Metalloxid beibehalten. Dies bietet die Möglichkeit, durch maßgeschneiderte Vorstufen gezielt oxidische Phasen zu synthetisieren, was in konventionellen Synthesen nicht immer möglich ist, da die Bildung thermodynamischer Produkte bevorzugt wird. Aufgrund dieser Vorteile werden Synthese und Eigenschaften heterometallischer Precursoren derzeit intensiv erforscht. Die Erzeugung eines funktionellen Materials ist allerdings sehr vom verwendeten SSP abhängig und die Aufklärung der



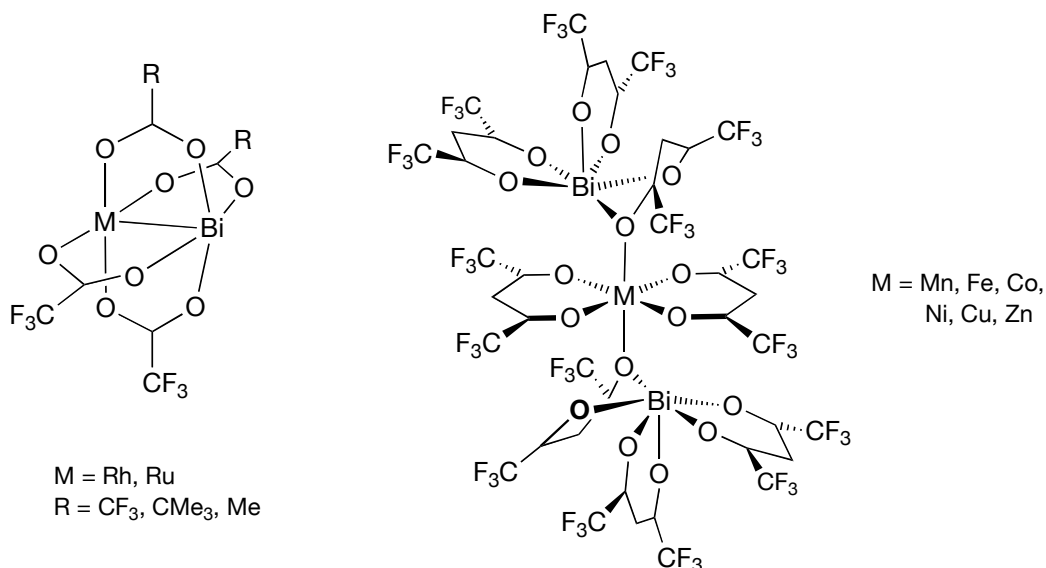
Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und dem schließlich erhaltenen Material befindet sich noch in einer Anfangsphase. Fortschritte bei der Synthese heterometallischer Precursoren für die Materialsynthese und Zusammenstellungen der dabei verwendeten Liganden werden in zahlreichen, regelmäßig erscheinenden Übersichtsartikeln ausführlich dokumentiert.<sup>19</sup>

Einhergehend mit der wachsenden Bedeutung bismutoxidischer Materialien besteht auch ein verstärktes Interesse an geeigneten SPP zur ihrer Herstellung. Doch hat sich die Synthese heterometallischer Bismutverbindungen als ein schwieriges Unterfangen herausgestellt, welches in der Regel die Anwendung spezieller Synthesestrategien erforderlich macht, da Reaktionen, die im Fall anderer Metallkombinationen zum Erfolg führen, in Gegenwart von Bismut meist nicht gelingen.<sup>19a,20</sup> Als Ursachen dafür gelten die hohe Lewis-Acidität des Bismuts (*vide* 4.2) in Kombination mit einer hohen Ligandenlabilität. Die Fähigkeit von Bismut in seinen Verbindungen die Koordinationssphäre stark auszuweiten und viele unterschiedliche Koordinationsformen zu ermöglichen, lassen bei der Synthese von SSP mit materialwissenschaftlich relevanten sauerstoffhaltigen Liganden (Alkoxide, Carboxylate,  $\beta$ -Diketonate) oft unlösliche schwer charakterisierbare Koordinationspolymere entstehen. Doch ist gerade diese Befähigung zur Ausbildung ungewöhnlicher räumlicher Atomanordnungen für die besonderen Eigenschaften Bismut enthaltender Metalloxide verantwortlich.

Die ersten Vertreter strukturell charakterisierter heterometallischer Bismutkomplexe, die für die Materialsynthese interessante Übergangsmetalle in einer geeigneten (d.h. sauerstoffreichen) Ligandensphäre enthalten, waren die Bi-V und Bi-Ti Alkoxide  $[\text{BiCl}_3(\mu\text{-O})(\mu\text{-OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{V}]_2$ <sup>21</sup> und  $[\text{BiTi}_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OiPr})_4(\text{OiPr})_5]$ ,<sup>22</sup> deren Synthesen Mitte der 90er Jahre publiziert wurden. Viele gemischte Organomolybdän/Bismut Alkoxide (*vide* 3.2) sind seitdem hinzugekommen und in jüngster Zeit gelang K. H. Whitmire *et al.* ausgehend von Bismutsalicylat die Synthese zahlreicher bimetallischer Bismut-Übergangsmetall Komplexe. Bismutsalicylat reagiert mit Metallalkoxiden  $\text{M}(\text{OR})_x$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ), Metall- $\beta$ -Diketonaten ( $\text{M} = \text{V}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$ ) oder Metall-Salenkomplexen ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) zu Komplexen mit den verschiedensten Zusammensetzungen. Ihre thermische Zersetzung lieferte in der Regel unter vergleichsweise milden Bedingungen gemischte Metalloxide mit den in den jeweiligen SSP vorgegebenen Metallverhältnissen.<sup>23</sup>

Neuartige heterometallische Bismutcarboxylate, in denen die Metallatome nicht nur durch verbrückende Liganden, sondern zusätzlich auch durch eine Metall-Metall Bindung verbunden sind, wurden kürzlich von E. V. Dikarev *et al.* vorgestellt (Schema 7). In den homo- und heteroleptischen Komplexen  $[\text{BiM}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ru}$ )<sup>24</sup> bzw. *cis*- $[\text{BiRh}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{O}_2\text{CtBu})_2]$  und  $[\text{BiRh}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3(\text{O}_2\text{CMe})]$  wird neben ihrer Funktion als SSP in der Materialsynthese auch Potential für rhodiumkatalysierte Umsetzungen von Diazoverbindungen gesehen.<sup>25</sup> Sie werden in einer Feststoffreaktion aus Mischungen der homometallischen Carboxylate  $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$  und  $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$  synthetisiert und zeichnen sich durch eine ausgeprägte Flüchtigkeit aus. Dikarev berichtete auch über die Synthese heterometallischer  $\beta$ -Diketonate

$[\text{Bi}_2\text{M}(\text{hfac})_8]$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ; hfac = hexafluoroacetylacetonat) mit hohem Bismutanteil, welche sich unter anderem in der Reaktion zwischen festem  $\text{Bi}(\text{hfac})_3$  und Pulvern der entsprechenden Metalle bilden (Schema 7). Ähnlich wie die davor vorgestellten Carboxylate sind auch die  $\beta$ -Diketonate leicht flüchtig und bewahren ihre Festkörperstruktur auch in Lösung.<sup>26</sup>



Schema 7. Heterometallische M/Bi Carboxylate und  $\beta$ -Diketonate.

Die Anstrengungen, die in jüngster Zeit zur Synthese heterometallischer Bismutkomplexe unternommen wurden, verdeutlichen die hohen Erwartungen, welche an Bismut enthaltende Mischoxide und deren Synthese auf Basis von SSP gestellt werden. Ein reichhaltiger Pool möglicher SSP ist in diesem Zusammenhang deshalb von großer Bedeutung und gerade im Fall von Bismutverbindungen besteht noch ein großer Bedarf an Synthese und Charakterisierung potentieller Materialvorstufen. Da viele nützliche oxidische Materialien wie z.B.  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  jedoch mehr als zwei Metalle enthalten, ist auch eine gezielte Synthese heterometallischer Komplexe mit mehr als zwei verschiedenen Metallen wünschenswert. Tri- oder gar multimetallische Komplexe sind bisher jedoch nur in Einzelfällen bekannt geworden und ein einheitlicher Zugang zu solchen Verbindungen existiert noch nicht.

## **2 Aufgabenstellung**



- 
- I     Untersuchung der chemischen Transformationen im System  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$   
II    Synthese von oxoverbrückten  $[\text{Mo}-\text{O}-\text{Bi}]$  Komplexen
- 

Im Fokus der vorliegenden Promotionsarbeit stand die Synthese heterometallischer Molybdän-Bismut Verbindungen. Diese sollten vor dem Hintergrund des in der Einleitung diskutierten Mechanismus' der Propenoxidation an  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$  Katalysatoren reaktive Einheiten der Katalysatoroberfläche oder angenommene Elementarschritte des Katalysezyklus' modellieren. Bis zu Beginn der hier beschriebenen Arbeiten war es trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, das zentrale Strukturmotiv der katalytisch aktiven Bismutmolybdatphasen, nämlich deren Mo–O–Bi Einheiten, in Molekülverbindungen nachzuempfinden. Dabei gilt es als gesichert, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion – die erste Wasserstoffabstraktion – an einer Bi–O Funktion erfolgt, und vieles spricht dafür, dass gerade Mo–O–Bi Einheiten hierbei eine wichtige Rolle spielen.<sup>1</sup> Die  $\mu$ -Oxo Verbrückung der beiden aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche ermöglicht aber auch ihren wechselseitigen Einfluss und könnte daher für die Einzigartigkeit dieser Katalysatoren mitverantwortlich sein, deren genaue Ursachen bis heute als nicht vollständig verstanden gelten. Um weitere Erkenntnisse über die spezifische Rolle der Mo–O–Bi Einheiten gewinnen zu können, ist die Synthese molekularer Verbindungen mit sauerstoffverbrückten Molybdän- und Bismutatomen demnach von nicht unerheblichem Interesse.

*Single Source Precursoren* kommen in der Synthese oxidischer Materialien zunehmend zum Einsatz. Heterometallische  $\mu$ -Oxo Komplexe sind dabei besonders als SSP geeignet, da in ihnen wichtige Merkmale des herzustellenden (Misch)Oxids bereits vorgefertigt sind. Neben ihrer Bedeutung als Modellverbindungen für die katalytische Oxygenierung von Propen nach dem SOHIO-Verfahren ist die Synthese von  $[\text{Mo}-\text{O}-\text{Bi}]$  Komplexen demnach auch von materialwissenschaftlicher Relevanz. So finden Bismutmolybdate nicht nur als Katalysatoren sondern auch als Sensoren Verwendung, für deren Funktion wiederum eine Nanostrukturierung zuträglich ist. Dessen ungeachtet sind bisher nur wenige potentielle Mo/Bi-SSP bekannt, wie z.B. einige Mo/Bi Heterobimetallalkoxide, die allerdings meist stark luftempfindlich sind.

In vorangegangenen Arbeiten hatten sich in Reaktionen zwischen  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  interessante C–H Aktivierungsprozesse unter Beteiligung von Bismutatomen angedeutet. Abgesehen davon existierten bis dahin keine weiteren Hinweise auf bismutvermittelte C–H Bindungsspaltungen, obwohl einer solchen Transformation eine entscheidende Rolle bei der SOHIO-Oxidation von Propen zu Acrolein oder Acrylnitril zukommt. Durch eingehende Untersuchung des Systems  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  sollte nun Klarheit über diese ungewöhnlichen Beobachtungen gewonnen werden.

---



## **3 Kenntnisstand**





### 3.1 Verbindungen mit Mo–Bi Bindungen

Verbindungen, in denen Bismut an ein Übergangsmetallkomplexfragment gebunden ist, sind seit langem und in großer Zahl bekannt.<sup>27</sup> Die erste Strukturbestimmung an einem heterometallischen Komplex mit Molybdän-Bismut Bindungen erfolgte 1987 durch *N. C. Norman et al.* für  $[\text{BiCl}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_2]$ ,<sup>28</sup> doch gab es schon seit den frühen 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts Hinweise für die Existenz derartiger Komplexe.<sup>29a</sup> Diese Substanzklasse wurde erst kürzlich in einem Übersichtsartikel detailliert diskutiert, und an dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick über die verschiedenen Verbindungstypen gegeben werden.<sup>30</sup>

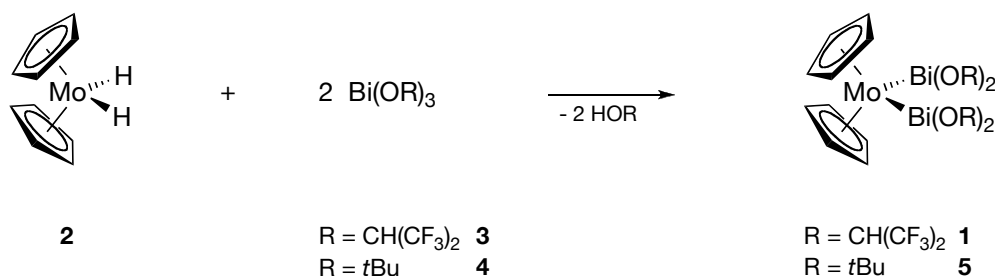
In Verbindungen des dreiwertigen Bismuts ist ein einsames Elektronenpaar am Bismutatom vorhanden, und die Existenz von Komplexen, in denen ein  $\text{R}_3\text{Bi}$ -Ligand darüber an ein Metallzentrum koordiniert, sollte nicht verwundern. Tatsächlich zählen Komplexe wie  $[(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{BiPh}_3)]$ <sup>29</sup> zu den ältesten bekannten Verbindungen mit Mo–Bi Bindungen, und eine überschaubare Anzahl mit unterschiedlichen Bismutinliganden  $\text{R}_3\text{Bi}$  ( $\text{R} = \text{Et}, t\text{Bu}, n\text{Bu}, \text{GeMe}_3$  oder  $\text{SnMe}_3$ ) wurde für Untersuchungen zu ihren Schwingungsspektren synthetisiert.<sup>30</sup> Es offenbarten sich schwache Bi–Mo Bindungen, was auf die geringe Lewis-Basizität des Elektronenpaares am Bismut zurückgeführt wurde und eine gewisse Instabilität dieser Verbindungen in Lösung erklärt. Die einzige Strukturbestimmung an einer Verbindung mit koordinativer Bi–Mo Bindung erfolgte für  $[(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{BiPh}_3)]$ ,<sup>29c</sup> und es scheint aktuell kein Interesse mehr an Verbindungen dieses Typs zu bestehen, da seit 20 Jahren keine weiteren Komplexe mehr publiziert wurden.

Es existiert zudem eine große Anzahl an Verbindungen  $[\text{BiX}_m\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_{3-m}]$  ( $m = 0 - 2$ ), in denen das 17-Elektronen Komplexfragment  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]$  und verschiedenste elektronegative Substituenten X (z.B. Halogene, Pseudohalogene) kovalent an ein Bismutatom gebunden sind. Auch Derivate mit substituierten Cp-Liganden oder Phosphan- bzw. Isonitrilliganden sind bekannt.<sup>30</sup> Vor allem durch *N. C. Norman et al.* wurden zahlreiche dieser Komplexe strukturell charakterisiert und auf die Anwesenheit zusätzlicher intermolekularer Wechselwirkungen zwischen X und dem Bismutzentrum eines benachbarten Moleküls hin untersucht (*vide* 4.2). Diese treten meist dann auf, wenn X ein elektronegatives Atom ist, nicht aber, wenn stattdessen ein organischer Rest an das Bismutatom gebunden ist: Die Röntgenstrukturbestimmung von  $[\text{BiEt}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_2]$  zeigt, dass in diesem Fall diskrete Moleküle im Kristall ohne zusätzliche Wechselwirkungen nebeneinander vorliegen.<sup>31</sup>

Es existieren auch ionische Komplexe mit Molybdän-Bismut Bindungen, die sich von den Verbindungen des Typs  $[\text{BiX}_m\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_{3-m}]$  ( $m = 1, 2; \text{X} \neq \text{C}$ ) hinsichtlich eines zusätzlichen

oder fehlenden Liganden  $X^-$  ableiten. Kationische Komplexe werden beispielsweise durch Abstraktion des Chloridsubstituenten in  $[\text{BiCl}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_2]$  mittels  $\text{TIPF}_6$  in Gegenwart neutraler Donorliganden wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) gebildet. Durch Addition von Halogenidionen an  $[\text{BiX}_m\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_{3-m}]$  ( $X = \text{Halogen}$ ) bilden sich anionische Komplexe, von denen eine große Zahl synthetisiert und strukturell charakterisiert wurde.<sup>30</sup>

Ein großer Teil der bekannten Molybdän-Bismutverbindungen mit Mo–Bi Metallbindungen lässt sich in eine dieser Verbindungsklassen einordnen. Die verbleibenden Spezialfälle haben eines mit den bisher genannten Verbindungen gemeinsam: In all diesen Komplexen sind Molybdänatome mit mindestens einem Carbonylliganden enthalten, und es ist anzunehmen, dass sie demzufolge unter oxidierenden Bedingungen nicht stabil sind. Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Molybdän-Bismut Bindungen unter oxidierenden Bedingungen sind diese Komplexe demnach als Ausgangsstoffe ungeeignet. C. Limberg *et al.* haben daher bereits in der Vergangenheit Versuche unternommen, Komplexe zu synthetisieren, in denen Mo–Bi Bindungen in einer oxidationsrobusten Koordinationssphäre eingebettet sind.<sup>†</sup> Dieses Ziel konnte erstmalig mit der Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2\}_2]$  **1** erreicht werden, welches in der Reaktion von Molybdocendihydrid  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  **2** und dem Bi-Alkoxid  $[\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3\text{thf}\}_2]$  **3** unter einhergehender Alkoholeliminierung gebildet wird.<sup>32</sup> Eine gewisse Flexibilität in den verwendbaren Bismutalkoxiden, zeigte sich, als die Reaktion mit  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  **4** das analoge Produkt  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2]$  **5** ergab (Schema 8).<sup>32,33,34</sup>

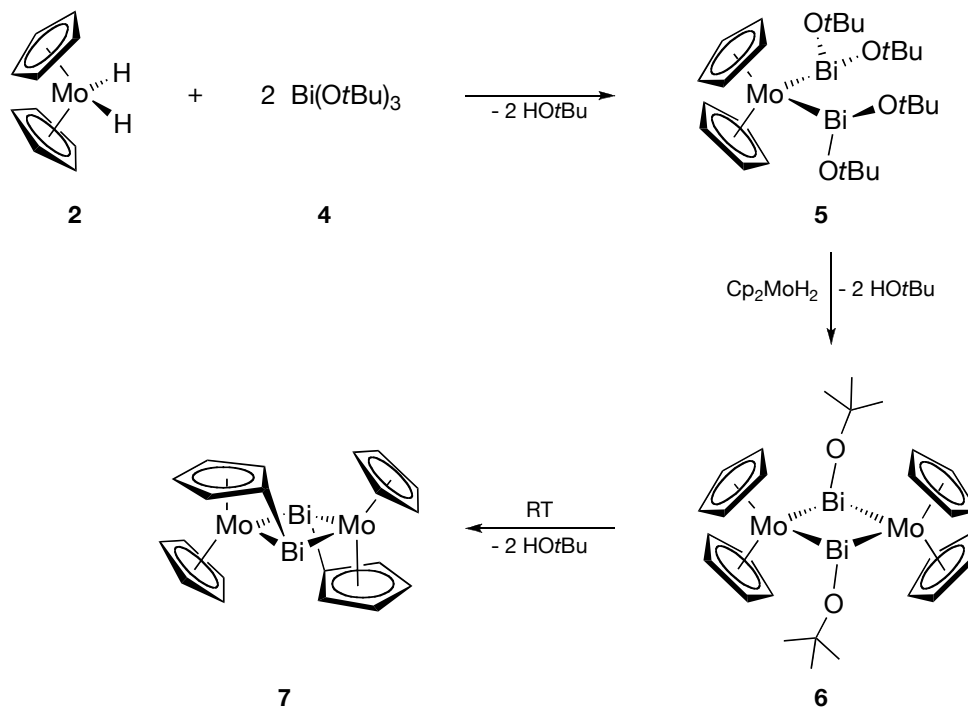


Schema 8. Darstellung der ersten Komplexe mit Mo–Bi Bindungen und oxidationsrobusten Liganden.

Da die Komplexe **1** und **5** geeignet schienen durch eine weitere Kondensationsreaktion mit **1** ein höherkerniges Produkt zu bilden, wurde die Reaktion von **2** und **4** im Molverhältnis 1:1 durchgeführt.<sup>33,34</sup> In der Tat unterschied sich diese Reaktion bereits optisch vom 1:2 Ansatz: Wurden bei den in Schema 8 gezeigten Reaktionen rote Lösungen erhalten und rote Feststoffe isoliert, so bildete sich in diesem Fall eine schwarze Lösung, aus welcher schwarze Einkristalle isoliert werden konnten. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich um das erwartete Kondensationsprodukt  $[\{\text{Cp}_2\text{Mo}\}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}]_2$  **6** handelte. Eine  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Charakterisierung von **6** war jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit in den gängigen organischen

<sup>†</sup> Diese Arbeiten wurden von Marc Hunger durchgeführt.

Lösemitteln nicht möglich. Genausowenig gelang die Isolierung von **6** im präparativen Maßstab und analysenreiner Form, da bei Reaktionen, die auf seine Synthese abzielten, auch der Komplex  $[\text{CpMo}(\mu_2\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Bi}]_2$  **7** in signifikanten Mengen gebildet wurde (Schema 9).



Schema 9. Reaktionen im System  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2] / [\text{Bi}(\text{OtBu})_3]$ .

**7** ist das Produkt einer zweifachen intramolekularen Alkoholeliminierung aus den Cp–Mo–Bi–OtBu Einheiten in **6**. Damit einher geht die Ausbildung von Bi–C Bindungen, so dass der Cp-Ligand in **7** eine  $\mu\text{:}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  verbrückende Funktion ausübt. Die Bi–C Bindungen sind um rund  $40^\circ$  aus der Ringebene der Cp-Liganden geneigt. Diese große Abwinkelung in Kombination mit einer nur marginalen Verzerrung des Cp-Ringes, der seinen aromatischen Charakter behält, deuten auf eine nichtlineare Überlappung zwischen den Bi- und C-Orbitalen hin. Die Formulierung solch ungewöhnlicher Bindungen („Bananenbindungen“) erfolgte nach der Auswertung mehrerer an verschiedenen Einkristallen von **7** durchgeführten Röntgenstrukturanalysen, aus denen hinreichend kurze Bi–C Atomabstände und das Fehlen eines weiteren Substituenten an den Bismutatomen ersichtlich wurden (der Bi–Bi Abstand beträgt  $3.629(2)$  Å und ist damit für eine kovalente Bi–Bi Bindung zu lang). Problematisch an allen Kristallstrukturanalysen war jedoch, dass durch eine leicht fehlgeordnete Struktur die Bismutatome in zwei Splitlagen (im Verhältnis 4:1) auftraten. Die restliche Molekülstruktur liess sich dagegen anhand definierter Elektronendichteanhäufungen eindeutig bestimmen, und diese Beobachtung wurde dahingehend gedeutet, dass ein und dasselbe Molekül **7** im Kristall in zwei verschiedenen, durch eine Drehung um  $180^\circ$  ineinander überführbare, Anordnungen vorliegt. Die Existenz der „Bananenbindungen“ konnte somit erst nach Aufnahme eines hochaufgelösten

Massenspektrums, welches die zu **7** zugehörige Summenformel  $C_{20}H_{18}Bi_2Mo_2$  nachwies, plausibel gemacht werden. Einen Einblick in den Bildungsmechanismus von **7** vermittelte eine  $^1H$ -NMR spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs der äquimolaren Umsetzung von **2** und **4**. In einem schnellen ersten Schritt reagiert  $Bi(OtBu)_3$  vollständig unter Entstehung von *tert*-Butanol mit einem halben Äquivalent **2** zu **5** ab, welches danach mit noch unverbrauchtem **2** im Verhältnis 1:1 vorliegt. Parallel zu einem weiteren Anstieg der Alkoholkonzentration nehmen im Anschluss die Anteile von **2** und **5** in der Lösung langsam ab, während **7** auskristallisiert. Aufgrund dieser Beobachtungen ist also anzunehmen, dass **6** zwar intermediär gebildet wird, sich aber bei Raumtemperatur schnell zu **7** zersetzt.<sup>33,34</sup>

Zur Darstellung eines  $\mu$ -Oxo Mo/Bi-Komplexes wurde **1** mit verschiedenen Sauerstoffüberträgern umgesetzt. Diese Reaktionen verliefen allerdings sehr uneinheitlich, und nur im Fall von *t*BuOOH konnte das Reaktionsprodukt identifiziert werden: es wurde kein Komplex mit sauerstoffverbrückten Mo- und Bi-Atomen erhalten, sondern  $[Cp_2Mo(OCH(CF_3)_2)_2]$ .<sup>32</sup> Dessen Bildung deutete auf eine 4-Elektronenoxidation hin, die durch Insertion von O-Atomen in die Mo–Bi Bindungen eingeleitet worden sein könnte. In Folgeuntersuchungen ließ sich eine katalytische Aktivität von **1** bei der Epoxidierung von Olefinen nachweisen, so dass zumindest die intermediäre Bildung einer Spezies mit Mo–O–Bi Einheiten angenommen werden konnte.<sup>32</sup>

In vorangegangenen Arbeiten war es also in Reaktionen zwischen Molybdocendihydrid und Bismutalkoxiden erstmals gelungen, Komplexe zu synthetisieren, die Mo–Bi Metallbindungen in einer oxidationsunempfindlichen Ligandensphäre enthalten. Zwar war es nicht möglich gewesen, ausgehend von ihnen Sauerstoffatome in diese Bindungen zu inserieren, doch legt die im Fall von **1** beobachtete katalytische Aktivität bei Epoxidierungsreaktionen nahe, dass Mo–O–Bi Spezies, wenn erst einmal gebildet, eine überaus interessante Reaktivität zeigen. Lässt man **2** und **4** in einem Molverhältnis von 1:1 miteinander reagieren, bildet sich der Komplex **7**, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach gebogene Bindungen zwischen den Bismut-Atomen und Kohlenstoffatomen zweier Cyclopentadienylliganden bestehen. Um Sicherheit bezüglich der Existenz und Natur dieser Bindungen zu erhalten, sollte im Rahmen dieser Arbeit die Reaktivität im System Molybdocendihydrid/Bismutalkoxid eingehend erforscht und ein eindeutiger struktureller Beweis für die Bi–C<sup>Cp</sup> „Bananenbindungen“ erbracht werden.

## 3.2 Verbindungen mit sauerstoffverbrückten Molybdän- und Bismutzentren

Zu Beginn der hier beschriebenen Arbeit im Sommer 2003 waren strukturell charakterisierte Komplexe mit verbrückenden Oxofunktionen zwischen Molybdän- und Bismutatomen unbekannt. Für eine geringe Anzahl von Verbindungen wurde die Existenz von Mo–O–Bi Einheiten allerdings postuliert und heterometallische Komplexe, in denen Molybdän- und Bismutatome durch Alkoxoliganden verbrückt sind, waren kurz zuvor von *C. Limberg et al.* synthetisiert worden.

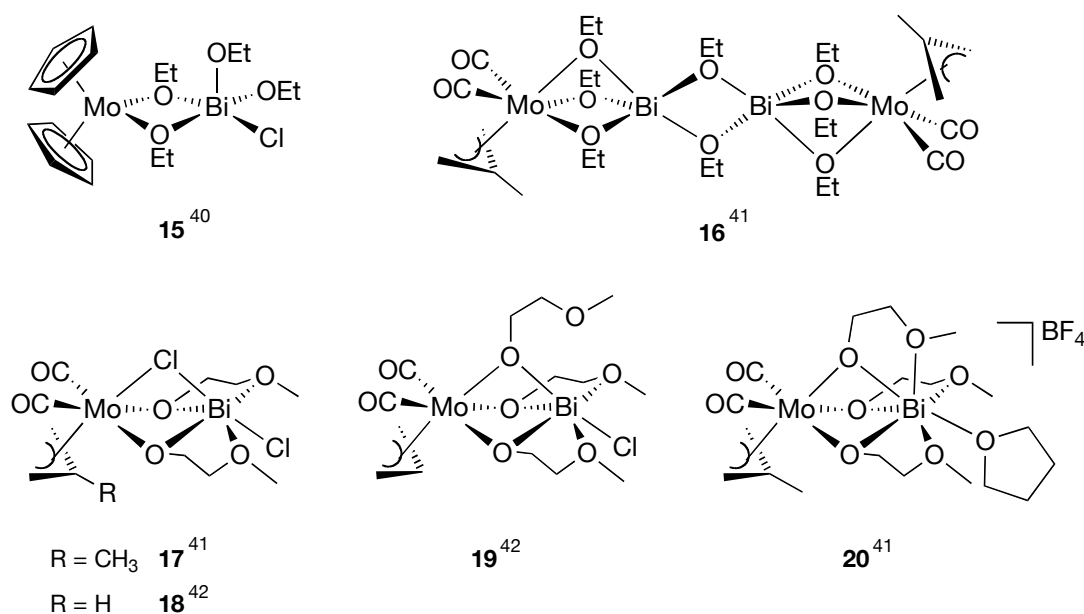
Im Jahre 1980 berichteten *W. Klemperer* und *R. Liu* über die Reaktion zwischen  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  **8** und  $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$  **9**.<sup>35</sup> Sie isolierten einen weißen Feststoff, dessen chemische Analyse der Zusammensetzung  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  entsprach, und schlugen eine Struktur vor, in der ein  $\text{Bi}^{\text{V}}$ -Ion von drei Phenylsubstituenten und zwei Molybdationen trigonal-bipyramidal umgeben wird. Diese Annahme basierte auf  $^{17}\text{O}$ -NMR spektroskopischen Analysen, eine Bestimmung der Molekülstruktur mittels Röntgendiffraktometrie blieb jedoch versagt.

Im Komplex  $(\text{NBu}_4)_3[\text{Bi}\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}_2] \cdot 3 \text{MeOH}$  **10**, 1999 von *R. Villaneau et al.* publiziert, konnte eine MoOBi Gruppierung zwar strukturell nachgewiesen werden, doch liegt in diesem Fall eher ein Hybrid zwischen Mo–O–Bi und Mo=O...Bi Einheiten vor und keine diskreten kovalent gebundenen Mo–O–Bi Einheiten.<sup>36</sup> Die Synthese von **10** erfolgt ausgehend vom Natriumkomplex  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Na}(\text{MeOH})\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OMe})_4(\text{NO})\}] \cdot 3 \text{MeOH}$ , der in Methanol mit  $\text{BiCl}_3$  umgesetzt wird.

Durch Reaktion der Aminosäuren  $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 1-3$ ) und  $\text{L-HO}_2\text{CCH}[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{NH}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{KCl}$  bei  $\text{pH} = 3.5$  im wässrigen Milieu konnten im Jahr 2002 von *U. Kortz et al.* die Komplexe  $\text{K}_3[\text{BiMo}_6\text{O}_{21}\{\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3\}_3]$  ( $n = 1$  **11**; 2 **12**; 3 **13**) und (nach Zugabe von  $\text{CsCl}$ )  $\text{Cs}_3[\text{BiMo}_6\text{O}_{21}\{\text{L-O}_2\text{CCH}[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2]\text{NH}_3\}_3]$  **14** synthetisiert werden.<sup>37</sup> In keinem Fall konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden und die Molekülstrukturen von **11** – **14** wurden anhand ihrer Schwingungsspektren sowie der Kristallstruktur verwandter Verbindungen mit  $\text{As}^{3+}$ - und  $\text{Sb}^{3+}$ -Ionen abgeleitet. Das  $\text{Bi}^{3+}$ -Ion wird demnach von einem Ring aus sechs  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern umgeben, welche abwechselnd kanten- bzw. eckenverknüpft sind und an die die Aminosäuren über ihre Carboxylatfunktionen gebunden sind. Das Bismution befindet sich leicht oberhalb der Ebene der sechs Molybdänatome und wird durch drei  $\mu_3\text{-O}$  Liganden trigonal-pyramidal koordiniert. Davon abgesehen, dass die Kristallstrukturen von **11** – **14** unbekannt sind, dürften auch in diesem Fall keine diskreten kovalenten Mo–O–Bi Bindungen vorliegen. Generell sind die Komplexe **10** – **14** als Modellverbindungen für den Katalysator des  $\text{SOHIO}$ -

Verfahrens nur von geringer Relevanz, da sich das Bismutatatom tief im Inneren eines Molybdatkäfes befindet und somit für organische Substrate nur schwer zugänglich ist.

Zur Modellierung der im Verlauf der Propenoxidation an Bismutmolybdatoberflächen als essentiell angesehenen MoOBi-Einheiten mit Sauerstoffbrücken zwischen Mo und Bi wurde in der Vergangenheit ein Zugang zu molekularen Verbindungen mit diesem Strukturelement über die Synthese von Mo( $\mu$ -OR)Bi Heterobimetallalkoxiden gesucht.<sup>30,32</sup> Grundlage dieser Strategie war zum einen die große strukturelle wie chemische Verwandtschaft zwischen Oxiden und den entsprechenden Alkoxiden,<sup>38</sup> zum anderen aber auch die Tatsache, dass in polynuklearen Alkoxidverbindungen von Metallen in hohen Oxidationsstufen oft  $\mu$ -Oxo Liganden gefunden werden, die das Produkt von Ethereliminierungen im Ligandengerüst sind.<sup>39</sup> Die Synthese der ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse (**15** – **20**) gelang durch Reaktionen der Molybdänkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$  und  $[(\text{R})\text{C}_3\text{H}_4]\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) mit den Bismutalkoxiden  $[\text{Bi}(\text{OEt})_3]_x$  und  $[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3]_2$  (Schema 10).<sup>40,41,42</sup>



Schema 10. Heterobimetallische Mo/Bi-Alkoxide.

Zuvor waren in Reaktionen rein anorganischer Molybdänverbindungen und Bismutalkoxiden meist unlösliche, nicht identifizierbare, amorphe Feststoffe erhalten worden.<sup>32,43</sup> Daraus wurde geschlossen, dass für die erfolgreiche Synthese von heterometallischen Molybdän-Bismut Alkoxiden die Abschirmung eines Teils der Koordinationssphäre des Molybdänatoms durch fest angebundene organische Liganden eine notwendige Bedingung ist, und diese Erkenntnis sollte nun auch für den nächsten Schritt, die Synthese sauerstoffverbrückter Mo und Bi-Atome genutzt werden.

## **4 Diskussion der Ergebnisse**





Zur Modellierung reaktiver Oberflächenintermediate bei der katalytischen Oxidation von Propen zu Acrolein an Bismutmolybdatkatalysatoren wurden heterometallische Komplexe mit Mo–O–Bi Strukturelementen synthetisiert und die Natur der Mo( $\mu$ -O)Bi Verknüpfung mit theoretischen Methoden analysiert (4.2). Vorangegangene Versuche zu ihrer Isolierung waren fruchtlos geblieben, doch die bei der Darstellung der chemisch stark verwandten heterometallischen Mo( $\mu$ -OR)Bi Alkoxide gesammelten Erfahrungen (3.2) erwiesen sich als hilfreich auch für die Synthese der entsprechenden Oxide. Der Einsatz von Reagenzien mit partiell abgeschirmter Koordinationssphäre am Molybdänatom hatte in diesem Zusammenhang zur Isolierung zahlreicher [Mo( $\mu$ -OR)Bi] Komplexe geführt, und diese Strategie wurde durch Verwendung des Reagens (NBu<sub>4</sub>)[Cp\*MoO<sub>3</sub>] auch auf das Mo/Bi Oxosystem übertragen. [Mo( $\mu$ -O)Bi] Komplexe sind aber nicht nur in ihrer Rolle als Modellkomplexe interessant. Sie könnten sich darüber hinaus auch als wertvolle *Single Source* Precursoren für die Herstellung von Bismutmolybdatmaterialien erweisen; die in ihnen bereits vorgebildeten Mo–O–Bi Strukturelemente müssen bei den üblicherweise angewendeten Herstellungsverfahren ausgehend von homometallischen Systemen erst generiert werden. Untersuchungen in diesem Zusammenhang wurden in Kooperation mit U. Simon an der RWTH Aachen durchgeführt (4.2).

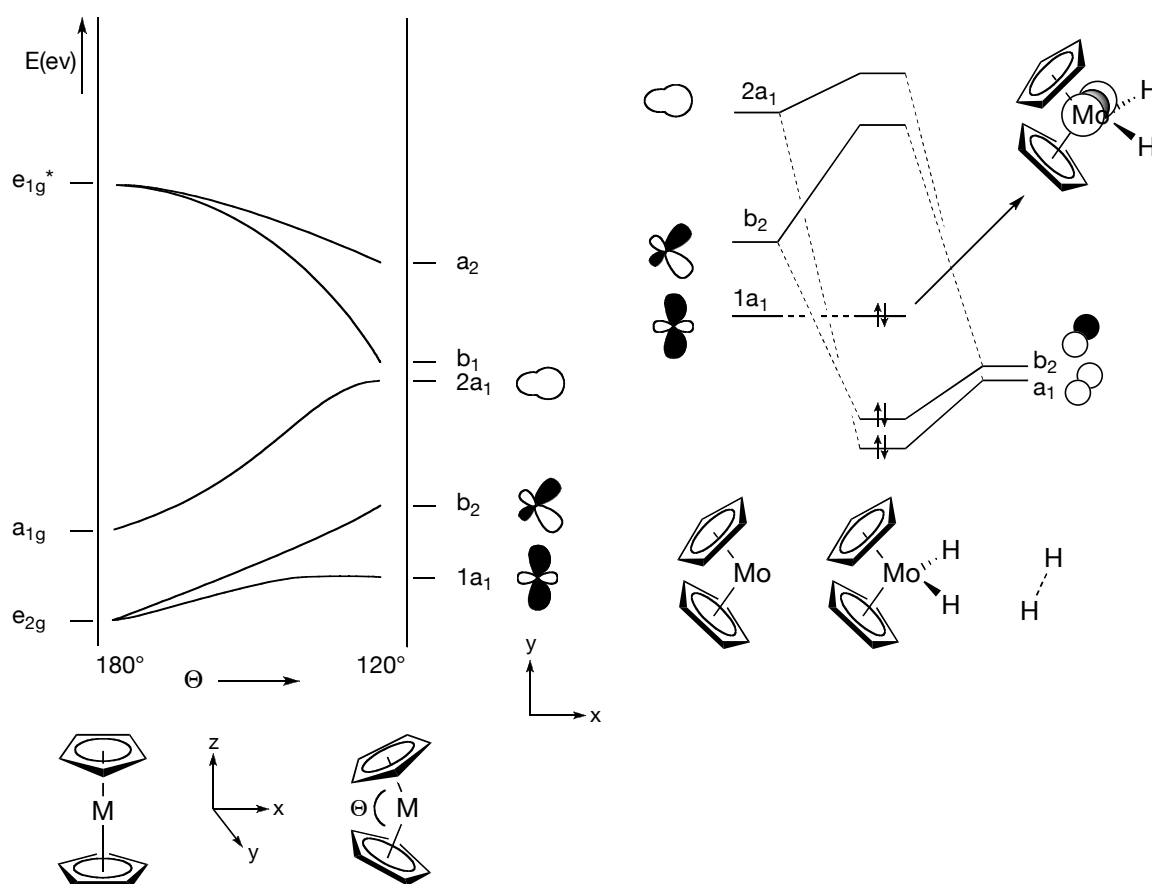
Bei der mechanistischen Diskussion der Propenoxidation an Bismutmolybdatoberflächen nach dem SOHIO-Verfahren wird eine Beteiligung von Bismutatomen an der (ersten) CH-Aktivierung in Propen aktuell in Betracht gezogen. Doch sind vollständig charakterisierte Modellkomplexe, die eine solche Reaktivität an Bismutzentren untermauern könnten, bisher unbekannt. Bei der Umwandlung des Komplexes **6** in **7** unter Alkoholeliminierung wurde eine intramolekulare CH-Aktivierung unter Beteiligung eines Bismutzentriums angenommen, doch wurde der röntgenographische Nachweis der dadurch generierten Bi–C<sup>CP</sup> Bindungen durch fehlgeordnete Bismutatomlagen in **7** diskreditiert (*vide* 3.1). Klarheit in diesem Sachverhalt wurde durch Verwendung des einfach substituierten Molybdocendihydrids [MeCp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] als Ausgangsstoff geschaffen. Die Inkorporation einer Methylgruppe in den Cyclopentadienyl-liganden hatte wie erwartet keinen tief greifenden Einfluss auf die chemischen Transformationen in diesem System, sorgte aber für eine bessere Löslichkeit der gebildeten Produkte. Unter diesen Bedingungen war ihre gezielte Kristallisation möglich, und es konnte zudem durch spektroskopische Untersuchungen ein Einblick in den Mechanismus ihrer Bildung erhalten werden (4.1).

Infolge der beiden soeben skizzierten zentralen Forschungsprojekte wurden auch maßgeschneiderte Bismutalkoxide synthetisiert und hinsichtlich ihrer Bildung und Reaktivität eingehend untersucht (4.3).

## 4.1 Intramolekulare C–H Aktivierung in Molybdocen/Bismut Systemen

Metallocene stellen eine gut erforschte und bedeutende Verbindungsklasse der Organometallchemie dar, deren Vertreter vielfach auch von großer anwendungsorientierter Relevanz sind. In diesem Zusammenhang sei die Verwendung von Metallocenkatalysatoren in der organischen Synthese (z.B. Hydrozirkonierung,  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$  *Schwartz'-Reagents*) oder in der Olefinpolymerisation ( $[\text{2-PhInd}]_2\text{ZrCl}_2$ , PhInd = Phenylinden) erwähnt, ihre Rolle als Cytostatika ( $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ ,  $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ ) und ihr Einsatz beim Design molekularer Schalter, Magnete oder von Materialien in der nichtlinearen Optik.<sup>44</sup> Neben dem Prototypen Ferrocen ist eine Vielzahl weiterer „echter“ Metallocene  $[\text{Cp}_2\text{M}]$  (M = Übergangsmetall) mit parallelen und axialsymmetrischen Cyclopentadienylliganden bekannt. In manchen Fällen sind sie mit dem einfachen Cyclopentadienylliganden allerdings instabil und konnten erst nach spezieller Derivatisierung desselben isoliert werden.<sup>44</sup> So lässt sich Molybdocen  $[\text{Cp}_2\text{Mo}]$  nur in Matrixisolation stabilisieren,<sup>45</sup> Decaphenylmolybdocen dagegen ist monomer und hat die übliche axialsymmetrische Struktur.<sup>46</sup> Eine Analyse der elektronischen Struktur binärer Metallocene gibt Aufschluss darüber, warum in  $[\text{Cp}_2\text{M}]$ -Komplexen eine hochsymmetrische Geometrie mit parallelen Cyclopentadienylliganden vorliegt. Abbildung 1 zeigt ein Korrelationsdiagramm für die zunehmende Abwinkelung der Cp-Liganden in einem Metallocen. Mit einer Abwinkelung geht eine starke energetische Destabilisierung der z.B. in Ferrocen doppelt besetzten  $e_{2g}$ - und  $a_{1g}$ -Orbitale einher, so dass eine gewinkelte Struktur für binäre Metallocene energetisch ungünstig ist. Werden zusätzliche Liganden an das Zentralatom gebunden, so können sich die Verhältnisse umkehren. Die aus der Abwinkelung hervorgehenden Valenzorbitale  $1a_1$ ,  $b_2$  und  $2a_1$  liegen in der winkelhalbierenden Ebene der beiden gekippten Cp-Ringebenen und besitzen eine günstige räumliche Ausrichtung für eine Wechselwirkung mit zusätzlichen Liganden, durch die der Energieverlust der Abwinkelung überkompensiert werden kann. Die drei Valenzorbitale ermöglichen die Bildung von Metallocenkomplexen  $\text{Cp}_2\text{ML}_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) mit bis zu drei zusätzlichen Liganden. Aus sterischen Gründen wird die maximale Anzahl von drei Liganden allerdings nur im Fall von Hydridoliganden beobachtet. Unterschiedliche Metalle zeichnen sich durch unterschiedliche Tendenzen bei der Bildung von Metallocenhydriden aus. So sind in den Trihydriden  $[\text{Cp}_2\text{MH}_3]$  (M = Nb, Ta) drei Hydridoliganden vorhanden. Für Molybdän, Wolfram oder Rhenium sind dagegen die Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$  (M = Mo, W) mit zwei oder nur einem Hydridoliganden ( $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ ) stabiler. In diesen Fällen sind die Metallatome Lewis-Basen und können protoniert werden. Ein qualitatives MO-Schema für die Bildung von **2** aus einem abgewinkelten Metallo-

cenfragment und zwei Wasserstoffatomen zeigt **Abbildung 1** (rechts). Über die räumliche Ausdehnung des freien Elektronenpaares in Molybdocendihydrid wurde in der Literatur kontrovers diskutiert. Frühe Vorstellungen gingen von lokalisierter Elektronendichte *zwischen* den beiden Hydridoliganden aus.<sup>47</sup> Die Verkleinerung des Cl–M–Cl Winkels in der Reihe  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$  mit  $\text{M} = \text{Zr}$  ( $d^0$ ,  $97.1^\circ$ ),  $\text{Nb}$  ( $d^1$ ,  $85.6^\circ$ ) und  $\text{Mo}$  ( $d^2$ ,  $82.0^\circ$ ) und auch in anderen Komplexen deutet aber darauf hin, dass dieses MO eher durch eine Funktion beschrieben werden sollte, die außerhalb der  $\text{MX}_2$ -Einheit liegt **Abbildung 1** (rechts).<sup>48</sup> Die erstmalige Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ <sup>49</sup> erfolgte im Jahr 1959 durch *M. L. H. Green et al.* und war Ausgangspunkt für die Entwicklung einer reichhaltigen Chemie des Molybdocens und seiner Verbindungen.<sup>50</sup>

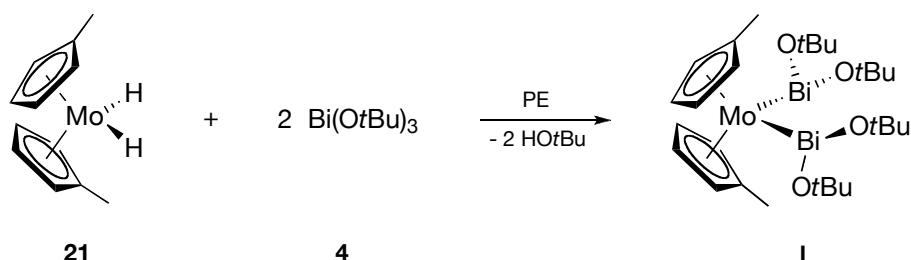


**Abbildung 1.** Qualitatives Orbital-Korrelationsdiagramm für die Grenzorbitale eines axialsymmetrischen Metallocens bei zunehmender Abwinkelung (links). Wechselwirkung eines gewinkelten  $\text{Cp}_2\text{Mo}$ -Fragments mit  $\text{H}_2$  (rechts).

#### 4.1.1 Bismutsubstituierte Molybdocene: Synthese von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2] \mathbf{1}$

In Analogie zu den Synthesen von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2\}_2] \mathbf{1}$  und  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2] \mathbf{5}$  (vide 3.1) kann auch das methylsubstituierte Molybdocendihydrid  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2] \mathbf{21}$  mit zwei Äquivalenten Bismut(*tert*)butylat zur Reaktion gebracht werden. Führt man die Reaktion in

Petrolether (PE) durch, worin beide Ausgangsstoffe löslich sind, so bildet sich eine rote Lösung, aus der I analysenrein und in hohen Ausbeuten isoliert werden kann (Schema 11).



Schema 11. Kondensationsreaktion von **21** mit zwei Äquivalenten **4** unter Bildung von **I**.

Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von **I** in Petrolether auf  $-30^\circ\text{C}$  wuchsen Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Unter Berücksichtigung der leichten Zugänglichkeit von **4** ist **I** von den drei bisher bekannten Verbindungen  $[\text{R}^i\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{BiOR}'_2\}_2]$  diejenige, welche sich am einfachsten in größeren Mengen darstellen und isolieren lässt. Darüber hinaus lassen eine erhöhte Stabilität und etwas geringere Luftempfindlichkeit **I** als gut geeignet für etwaige Folgeumsetzungen erscheinen.

### Analytische Charakterisierung von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\text{Bi(OtBu)}_2\}_2]$ **I**

Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von **I** wie sie aus einer Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten wurde. In der Elementarzelle liegen diskrete Moleküle vor und es bestehen keine zusätzlichen Lewis-Säure/Base Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen, wie sie häufig in Bismutverbindungen mit elektronegativen Substituenten beobachtet werden (*vide* 4.2). Dies mag eine Konsequenz des sterischen Anspruches der *tert*-Butylatliganden und des Molybdocenfragmentes sein. Die Koordinationsumgebung am Molybdänatom ist die eines gewinkelten Metallocens, wie sie auch für andere  $[\text{R}^i\text{Cp}_2\text{MoL}_2]$ -Komplexe wie **1** und **5** oder  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  **2**<sup>51</sup> beobachtet wird. Der Kippwinkel der Ring-Zentroide beträgt  $143.3^\circ$  und ist damit vergleichbar zu denjenigen in **1**, **5** ( $142.2$  bzw.  $143.8^\circ$ ) oder **2** ( $145.8^\circ$ ). Das Bismutatatom ist in pyramidalen Weise von den beiden Sauerstoffatomen der *tert*-Butylatgruppen und dem Molybdänatom umgeben. Wie für dreifach koordinierte Bismutverbindungen üblich, sind die Bindungswinkel um das Bismutatatom mit  $89.5(2)^\circ$  (O1–Bi–O2) sowie  $94.0(2)$  und  $102.9(2)^\circ$  (Mo–Bi–O2 bzw. Mo–Bi–O1) recht spitz.<sup>52</sup> Eine Erklärung für diese Geometrie sollte weniger auf den ausgeprägten stereochemischen Einfluss eines gerichteten (d.h. hybridisierten) freien Elektronenpaares am Bismut abzielen. Plausibler ist es stattdessen eine Verwendung der drei p-Orbitale am Bismutatatom für die Ausbildung der beiden Bi–O und der Bi–Mo Bindungen anzunehmen. Das 6s Orbital ist aufgrund relativistischer Effekte kontrahiert, was zu einer Stabilisierung der darin enthaltenen Elektronen führt, und daher für eine effektive *s-p* Hybridisierung ungeeignet.<sup>52,53</sup> Damit wird klar, dass die Elektronen des einsamen Elektronenpaares am Bismut-

atom ein sphärische 6s Orbital besetzen und keinerlei Einfluss auf die Molekülgeometrie ausüben.

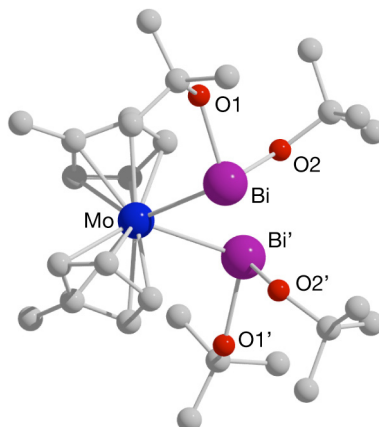


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1**; alle Wasserstoffatome wurden einer besseren Übersicht wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo–Bi 2.8551(9), Bi–O1 2.159(5), Bi–O2 2.117(4), Bi–Bi' 3.487(2); Bi–Mo–Bi' 75.27(3), O1–Bi–O2 89.5(2), Mo–Bi–O1 102.9(2), Mo–Bi–O2 94.0(2).

Im Gegensatz zu **1**, aus dessen Kristallstruktur eine zusätzliche intramolekulare *sekundäre* Wechselwirkung (*vide* 4.2) zwischen dem O-Atom eines Hexafluoroisopropylatliganden und dem Bismutatatom der zweiten Bi(OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-Einheit ersichtlich wird, lassen sich die beiden Bi(O<sup>*t*</sup>Bu)<sub>2</sub>-Einheiten (und die beiden <sup>Me</sup>Cp-Liganden des Mo-Atoms) von **1** im Kristall über eine C<sub>2</sub>-Symmetrieoperation ineinander überführen. Die Alkoxidliganden an den beiden Bismutatomen weisen dementsprechend in entgegengesetzte Richtungen und gehen keine zusätzlichen intramolekularen Wechselwirkungen ein. Der Bi–Bi Abstand beträgt 3.487(2) Å und ist ähnlich wie in **1** (3.498(2) Å) und **5** (3.526(2) Å) zu groß für eine Bindung zwischen den Bismutatomen. Dies wird deutlich, wenn man mit den Bi–Bi Bindungen in Ph<sub>4</sub>Bi<sub>2</sub> **22** (2.990(2) Å),<sup>54</sup> [(CO)<sub>5</sub>W(BiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **23** (2.8769(5) Å)<sup>55</sup> oder [Cp<sub>2</sub>Zr{Bi(2,6-(Mes)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]**24** (3.1442(7) Å)<sup>56</sup> vergleicht (Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). In **22** sind die beiden Bismutatome durch eine kovalente Einfachbindung miteinander verknüpft. Derartige Bindungen liegen üblicherweise in einem Bereich zwischen 2.990 und 3.087 Å.<sup>57</sup> **23** und **24** können formal als Dibismutenkomplexe von Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Bi=BiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> und einem Wolframpentacarbonyl- bzw. (2,6-(Mes)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Bi=Bi(2,6-(Mes)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) und einem Zirconocenfragment angesehen werden. Der große Unterschied der Bi–Bi Bindungslängen in **23** und **24** wurde auf die unterschiedliche Natur der Übergangsmetallfragmente zurückgeführt. Während in **23** das Dibismuten an die elektronenarme (CO)<sub>5</sub>W-Einheit koordiniert und eine nur geringe π-Rückbindung in das π\*-Orbital der Bi=Bi Doppelbindung diese in ihrer Länge nahezu unbeeinflusst lässt, ist die Rückbindung des vergleichsweise elektronenreichen Cp<sub>2</sub>Zr-Fragments in **24** stärker und sorgt für die beobachtete Aufweitung der Bi=Bi Bindung (zum Vergleich: im freien Dibismuten (2,6-(Mes)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Bi=Bi(2,6-(Mes)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sup>58</sup> beträgt die Bi=Bi Bindungslänge 2.833(2) Å).<sup>56</sup> Der Bi–Mo–Bi Winkel in **1** unterscheidet sich mit

75.27(3)° nur unwesentlich von den entsprechenden Winkeln in **1** (76.72(3)°) und **5** (75.66(4)°). Somit bestehen auch in **1** keinerlei abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Bi(OtBu)<sub>2</sub>-Gruppen und es liegt eine spannungsfreie Struktur vor. Dies wird insbesondere beim Vergleich mit dem H–Mo–H Winkel in **2** deutlich, der mit 75.5(3)° (Neutronenbeugung) sogar etwas größer als der Bi–Mo–Bi Winkel in **1** ist.<sup>51</sup> Der Mo–Bi Abstand (2.8551(9) Å) liegt zwischen den Bindungslängen, die für **1** (2.788(2), 2.8478(9) Å) und **5** (2.897(2), 2.851(2) Å) ermittelt wurden. Die Mo–Bi Bindungen in den [R<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>Mo{BiOR'<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> Komplexen sind generell etwas kürzer als diejenigen in der großen Anzahl bekannter Mo/Bi-Komplexe mit carbonylhaltigen Molybdänzentren (z.B. [BiCl{Mo(CO)<sub>3</sub>Cp}]<sub>2</sub>). In diesen werden in der Regel Mo–Bi Bindungen mit Längen zwischen 2.9 und 3.0 Å gefunden.<sup>30</sup> Die Bi–O Bindungslängen zu den *tert*-Butanolatliganden betragen 2.159(5) (Bi–O1) und 2.117(4) Å (Bi–O2). In **5** (2.094(9)–2.15(2) Å) sind die gefundenen Bi–O Abstände denen in **1** sehr ähnlich, während sie in **1** (2.176(3)–2.214(3) Å) insgesamt etwas länger sind, was sicherlich eine Folge der elektronenärmeren organischen Reste ist. Betrachtet man Bi–O(R) Abstände, die für nicht verbrückende Alkoxidliganden üblicherweise gefunden werden (2.058(3)–2.250(7) Å) erscheinen die Bi–O Bindungen in **1** recht lang.<sup>59</sup> Dies gilt insbesondere im Vergleich mit Bi(OtBu)<sub>3</sub> (Bi–O 2.067(4) Å, Elektronenbeugung in der Gasphase).<sup>60</sup> Der Ersatz eines OtBu-Substituenten durch das elektronenreiche Molybdocenfragment wirkt sich in **1** und **5** demnach merklich auf die verbleibenden Bi–O Bindungen aus.

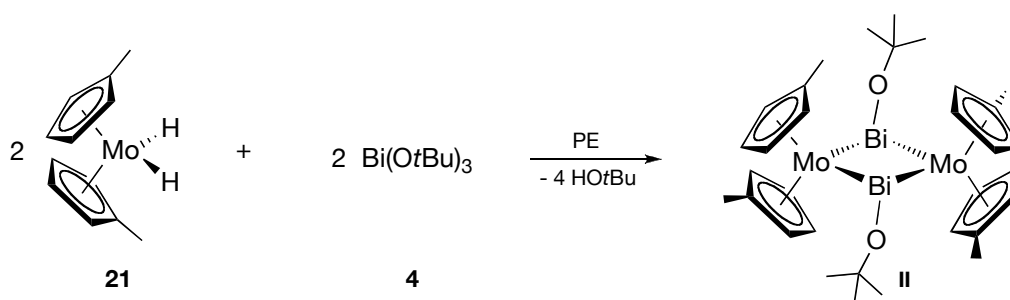
Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; *vide* Anhang 8.B) von **1** zeigt im Bereich für die Cyclopentadienylprotonen ein breites nicht aufgelöstes Signal (4.85 ppm) sowie ein Multiplett (4.57 ppm). Das stärker tieffeldverschobene breite Signal dürfte dabei zu den beiden CH Gruppen in direkter Nachbarschaft zum quaternären C(CH<sub>3</sub>) gehören. Die Resonanz für die Cp-Methylgruppe wird bei 1.56 ppm detektiert, ein intensives Signal bei 1.38 ppm ist den *tert*-Butyl Protonen zuzuordnen. Die Gegenwart von zwei elektronenziehenden Bi(OtBu)<sub>2</sub>-Einheiten bewirkt im Vergleich zum Dihydrid **21** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 4.45, 4.21 ppm) eine Verschiebung <sup>CP</sup>CH Resonanzen zu etwas tieferem Feld. Dagegen absorbieren die <sup>CP</sup>CH<sub>3</sub> Gruppen in **1** bei etwas höherem Feld als in **21** (1.86 ppm). Die Gegenwart des elektronenreichen Molybdocens wirkt sich im Protonenresonanzspektrum nur schwach auf die chemische Verschiebung der Alkoxidliganden aus: Im reinen Bismutalkoxid absorbieren die *tert*-Butyl Protonen bei 1.42 ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und damit bei nur leicht höherem Feld als in **1**. Dies steht im Gegensatz zur ausgeprägten Verlängerung der Bi–O Bindungen (*vide supra*).

Im IR-Spektrum (KBr; *vide* 8.B) von **1** lassen sich die Banden der <sup>Me</sup>Cp- bzw. OtBu-Fragmente im Molekül erkennen. Dies wird aus dem Vergleich mit den IR-Spektren der Ausgangsstoffe [<sup>Me</sup>Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] und Bi(OtBu)<sub>3</sub> ersichtlich. So entsprechen die Absorptionen bei 1030 und 833 cm<sup>-1</sup> Schwingungen der Molybdoceneinheit. Die das Spektrum dominierende, breite Absorptionsbande bei 558 cm<sup>-1</sup> lässt sich neben derjenigen bei 1181 cm<sup>-1</sup> der Alkoxidgruppierung zuordnen. Die Bi–O Einheiten absorbieren bei 405 cm<sup>-1</sup> und damit bei etwas niedrigerer Energie als in Bi(OtBu)<sub>3</sub> (454 cm<sup>-1</sup>). Diese Verschiebung deutet auf eine Schwächung der Bi–O Bindungen im

Vergleich zum reinen Alkoxid hin und ist wohl auf den Einfluss der elektronenreichen  $^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}$ -Gruppierung zurückzuführen. Mit einer Bindungsschwächung in Einklang steht auch die in der Kristallstruktur von **1** beobachtete Verlängerung der Bismut-Sauerstoff Bindungen im Vergleich zu  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  (*vide supra*).

#### 4.1.2 Ein viergliedriger, planarer $\text{Mo}_2\text{Bi}_2$ -Ring: Synthese von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}]_2$ **II**

Die erfolgreiche Isolierung von **1** hatte gezeigt, dass das methylysubstituierte Molybdocen-dihydrid **21** mit  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  in analoger Weise wie die unsubstituierte Stammverbindung reagiert: Kondensation mit zwei Äquivalenten Bismut(*tert*)butylat führt unter einhergehender Eliminierung von *tert*-Butanol zur Ausbildung von zwei Mo–Bi Bindungen. Es stellte sich nun die Frage, ob in Gegenwart zusätzlicher Äquivalente **21** weitere Kondensationsschritte ablaufen würden und sich ein zu **6** analoges aber stabileres Produkt bilden würde. Daher wurden Versuche zur Synthese von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}]_2$  **II** durchgeführt, indem das stöchiometrische Verhältnis von  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  auf 1:1 eingestellt wurde (Schema 12).

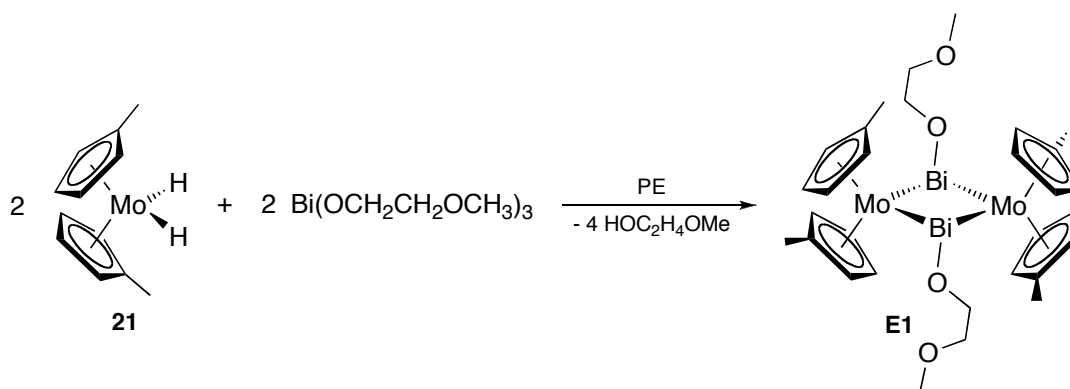


Schema 12. Synthese von **II** durch äquimolare Reaktion von **21** und **4**.

Diese Versuche verliefen nur mit Petrolether oder Hexan als Lösungsmittel erfolgreich, aus welchen **II** direkt nach seiner Bildung in Form großer lattenförmiger schwarzer Kristalle ausfällt. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte eine zu **6** analoge Molekülstruktur (*vide infra* Abbildung 3). In Lösung ist **II** dagegen unbeständig und zersetzt sich innerhalb weniger Stunden zu **III** und **III'** (*vide* 4.1.3).

Im Sinne einer größeren strukturellen Vergleichsgrundlage wurde auch das Methoxyethanolat Derivat **E1** in analoger Weise aus **21** und  $\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ <sup>61</sup> dargestellt (Schema

13).<sup>†</sup> Da lediglich an strukturellen Parametern Interesse bestand, wurde von **E1** einzig die Kristallstruktur ermittelt (Abbildung 3).



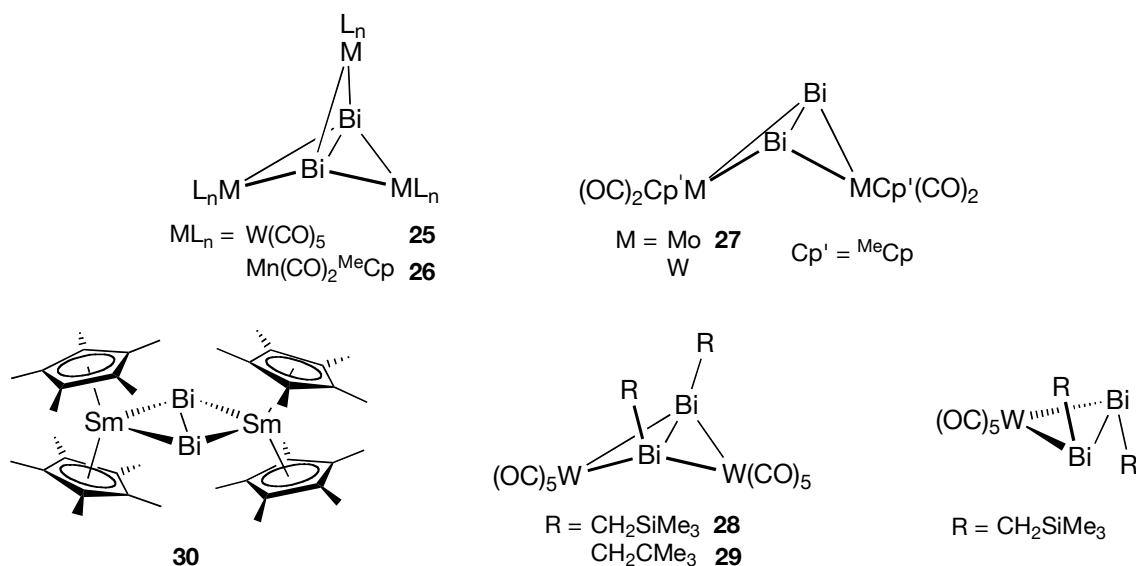
Schema 13. Synthese von **E1** durch äquimolare Reaktion von **21** und  $\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3)_3$ .

In der chemischen Literatur existieren einige Beispiele für Komplexe, in denen Dibismut-Strukturelemente in einen viergliedrigen Metallring eingebaut sind (Schema 14). In den meisten Fällen handelt es sich dabei um Verbindungen, in denen Dibismutene oder auch Dibismutine mit formal doppelt bzw. dreifach gebundenen  $\text{Bi}_2$ -Einheiten als 4- oder 6-Elektronendonoren an Übergangsmetalle koordiniert sind. Diesen Komplexen ist das Vorliegen einer mehr oder weniger starken Bi–Bi Bindung gemein. Darüber hinaus sind auch zahlreiche höherkernige Übergangsmetallcluster bekannt, die unter Beteiligung von Bismutatomen aufgebaut sind.<sup>27</sup> Zu den zuerst genannten Verbindungen gehören die  $D_{3h}$ -symmetrischen Wolfram- bzw. Mangankomplexe  $[\text{Bi}_2\{\mu\text{-W}(\text{CO})_5\}_3]$  **25**<sup>62</sup> und  $[\text{Bi}_2\{\mu\text{-Mn}(\text{CO})_2^{\text{Me}}\text{Cp}\}_3]$  **26**,<sup>63</sup> in denen ein neutraler 6-Elektronen  $\text{Bi}_2$  Ligand durch drei Übergangsmetallfragmente verbrückt wird (Schema 14). Ihre Synthese erfolgt nach G. Huttner *et al.* durch Reaktion von Bismuttrichlorid mit  $[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$  bzw.  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4^{\text{Me}}\text{Cp}_2(\mu\text{-H})]^-$ . In Komplexen des Typs  $[\text{M}_2(\text{CO})_4^{\text{Me}}\text{Cp}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Bi}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  **27**,  $\text{W}$ ),<sup>64</sup> die durch Photolyse von  $[\text{Bi}\{\text{M}(\text{CO})_3^{\text{Me}}\text{Cp}\}_3]$  generiert werden können, fungiert der neutrale Dibismutligand als 4-Elektronendonator und verbrückt die beiden Metallatome *side on*. Kürzlich berichteten H. J. Breunig *et al.* von *cis*-Dibismutenkomplexen  $[(\text{RBi}=\text{BiR})\{\mu\text{-W}(\text{CO})_5\}_2]$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$  **28**,<sup>65</sup>  $\text{Me}_3\text{CCH}_2$  **29**<sup>55</sup>), in denen  $\text{RBi}=\text{BiR}$ -Liganden  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$  *side on* verbrückend an zwei  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten koordiniert sind. Sie werden in der Reaktion der cyclischen Bismutane  $(\text{RBi})_n$  ( $n = 3, 5$ ) mit  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{thf})]$  erhalten und sind in Lösung unbeständig gegenüber Zersetzung in *cis* und *trans* Isomere der 1:1 Komplexe  $[(\text{RBi}=\text{BiR})(\text{W}(\text{CO})_5)]$ . Als gemeinsames Merkmal weisen all diese Komplexe eine  $\text{M}_2\text{Bi}_2$ -Anordnung mit gefalteter *butterfly* Struktur auf. Ein *planarer* (Metallocen-)  $\text{M}_2\text{Bi}_2$  Metallring wird außer in **6** noch im Samarocen Dibismutkomplex

<sup>†</sup> Mit dem Buchstaben E werden im Folgenden neu synthetisierte Verbindungen gekennzeichnet, die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht vollständig charakterisiert wurden.

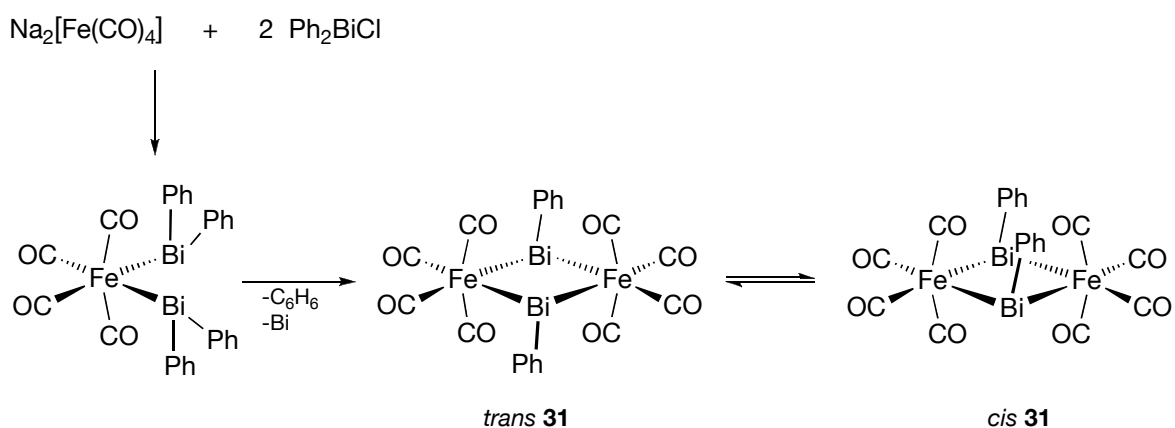


$[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Bi}_2)\text{SmCp}^*_2]$  **30** gefunden, welcher ausgehend von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  und  $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$  synthetisiert werden kann.<sup>66</sup>



Schema 14. Komplexe mit  $\text{M}_2\text{Bi}_2$ -Ring und Bi-Bi Bindung.

Die in Schema 14 aufgeführten cyclischen  $\text{M}_2\text{Bi}_2$ -Komplexe enthalten eine Dibismut-Einheit, deren BiBi (Mehrfach)Bindung durch Koordination an ein ungesättigtes Übergangsmetallfragment stabilisiert wird. Beispiele für Komplexe mit planaren, zentrosymmetrischen  $\text{M}_2\text{Bi}_2$ -Ring, in denen wie in **6** die Bi-Bi Abstände für eine Bindung zu groß sind, sind die Eisencarbonylkomplexe  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-BiR})_2]$ , deren Molekülstrukturen für  $\text{R} = \text{Ph}$  **31**, Me, *i*Bu,  $\text{Me}_3\text{CCH}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  bekannt sind.<sup>67</sup>



Schema 15. Synthese eines  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{BiR})_2]$ -Komplexes.

Das phenylsubstituierte Derivat **31** entsteht beispielsweise in der Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{BiCl}$  und  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (Schema 15).<sup>67b</sup> In einem ersten Schritt bildet sich der dreikernige Komplex  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{BiPh}_2)_2]$  (dieser kann durch eine geeignete Reaktionsführung auch isoliert werden),

welcher in Lösung zu  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-BiPh})]_2$  weiterreagiert. Es wird angenommen, dass intermediär ein Eisen-Bismutidinenkomplex  $[(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{BiPh}]$  entsteht, der zu **31** dimerisiert. In der kristallinen Phase stehen die Substituenten an den Bismutatomen von **31** *trans* zueinander.  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Befunde implizieren jedoch, dass im gelösten Zustand eine Isomerisierung zur *cis* Form eintritt. Für einen solchen Vorgang gibt es in den NMR-Spektren von **II** keine Anzeichen; die Konfigurationsumkehr an einem  $\text{Mo}_2\text{Bi}(\text{OtBu})$ -Zentrum ist aber für die Umwandlung von **II** in **III/III'** Voraussetzung (*vide* 4.1.4). Die Komplexe  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-BiR})]_2$  sind sowohl luftempfindlich als auch thermisch instabil und zersetzen sich in Lösung unter Bildung des Fe-Bi Clusters  $[\text{Bi}_2\{\text{Fe}(\text{CO})_3\}_3]$ . Diese Unbeständigkeit in Lösung ist eine weitere Gemeinsamkeit dieser Komplexe mit **II**. Chemisch und strukturell mit **II** verwandt sind auch die Molybdocen-Chalkogenidokomplexe  $[\text{}^t\text{BuCp}_2\text{Mo}(\mu\text{-E})]_2$  (E = S, Se, Te), die über Reaktionen von  $[\text{}^t\text{BuCp}_2\text{MoH}_2]$  und den elementaren Chalkogenen präparativ zugänglich sind.<sup>68</sup>

### Analytische Charakterisierung von $[\text{}^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})_2\}]_2$ **II**

Abbildung 3 zeigt die Molekülstrukturen von **II** und **E1**. Beide Komplexe sind sich sehr ähnlich, und auch im Vergleich mit **6** lassen sich keine wesentlichen Unterschiede feststellen. Alle drei Moleküle sind  $\text{C}_{2h}$  symmetrisch mit einem Inversionszentrum in der Mitte des planaren  $\text{Mo}_2\text{Bi}_2$ -Ringes. Die Mo–Bi Abstände in **II** (2.960(2) und 2.924(1) Å) sind in etwa gleich groß wie in **E1** (2.9397(7), 2.9230(6) Å) oder **6** (2.966(2), 2.916(2) Å). Die Mo–Bi Bindungen in den  $\text{Mo}_2\text{Bi}_2$ -Komplexen sind damit insgesamt etwas länger als in den offenkettigen  $\text{MoBi}_2$  Komplexen **1**, **5** und **I** (2.788(2) – 2.897(2) Å). Entsprechendes gilt für die Bi–O Bindungen. Während sie in **II** (2.215(5) Å), **E1** (2.211(5) Å) und **6** (2.195(8) Å) annähernd gleich lang sind, werden in den beiden Komplexen **5** und **I** kürzere Bi–O Bindungen zu den *tert*-Butanolat Liganden gemessen (2.094(9) – 2.159(5) Å). Der sukzessive Ersatz von OtBu durch das Molybdocenfragment  $^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}$  hat demnach in der Reihe  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  (2.067(4) Å),<sup>60</sup> **I** (2.138 Å) und **II** (2.215(5) Å) eine stetige Verlängerung der Bi–O Bindungen zur Folge. Die Geometrie um das Molybdänatom ist typisch für disubstituierte Molybdocene  $^{\text{R}}\text{Cp}_2\text{MoL}_2$ : Die beiden  $^{\text{Me}}\text{Cp}$  Liganden sind abgewinkelt (144.6°; **I**: 143.3°) und der intermetallische Bi'–Mo–Bi Winkel beträgt 76.3(1)°. Er ist somit in etwa gleich groß wie in **E1** (77.39(2)°), **6** (77.41(3)°) oder den drei  $\text{MoBi}_2$  Komplexen **1**, **5**, **I** (75.27(3) – 76.72(3)°). Die Geometrie um das Bismutzentrum ist in **II** pyramidal mit Winkeln zwischen 101.9(2) und 106.6(2)°. Vergleichbare Winkel (> 100°) findet man auch in den Strukturen von **E1** und **6**, in den  $\text{MoBi}_2$  Komplexen sind diese Winkel jedoch etwas spitzer (*vide* Strukturdiskussion von **I** in 4.1.1). Die in  $[\text{}^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})_2\}]_2$  gefundenen geometrischen Parameter lassen also auf eine spannungsfreie Molekülstruktur schließen.

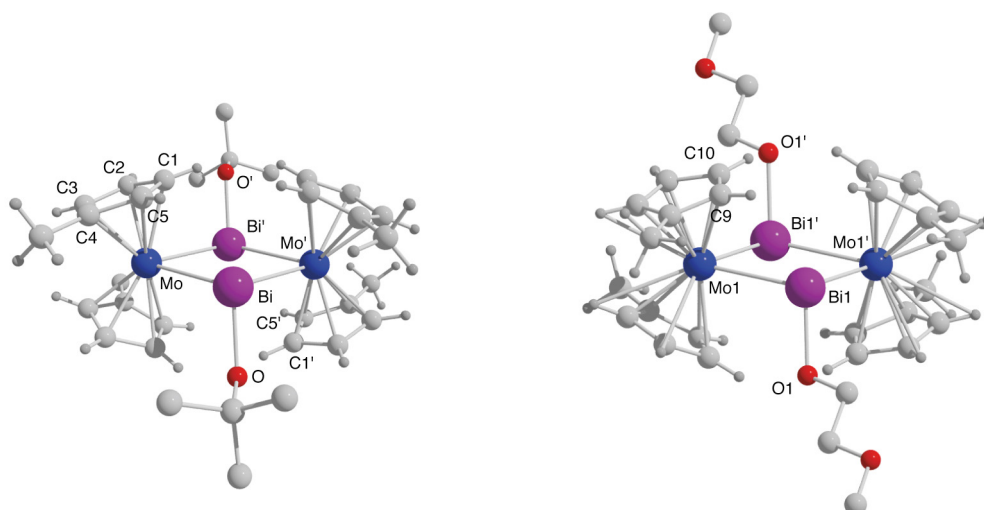


Abbildung 3. Molekülstrukturen von **11** (links) und **E1** (rechts); die Wasserstoffatome der *tert*-Butyl- bzw. Methoxyethanolatgruppen sind einer besseren Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **11** Mo'–Bi 2.960(2), Mo'–Bi' 2.924(1), Bi–Bi' 3.6333(9), Bi–O 2.215(5); Bi–Mo–Bi' 76.3(1), Mo'–Bi–Mo 103.74(2), Mo'–Bi–O 106.6(2), Mo–Bi–O 101.9(2). **E1** Mo'–Bi 2.9397(7), Mo–Bi 2.9230(6), Bi–Bi' 3.6653(9), Bi–O 2.211(5); Bi–Mo–Bi' 77.39(2), Mo'–Bi–Mo 102.61(2), Mo'–Bi–O 104.9(2), Mo–Bi–O 104.9(2).

Im Vergleich zu den eingangs vorgestellten Übergangsmetallkomplexen mit Bi<sub>2</sub>-Liganden ist der Bi–Bi Abstand in **11** mit 3.6333(9) Å (bzw. **E1** 3.6653(9) Å) zu lang, um das Vorliegen einer Bindung zwischen den Bismutatomen zu rechtfertigen. In den Dibismutenkomplexen **28** oder **29** ist der Bi–Bi Abstand (**28** 3.003(1), **29** 2.9799(7) Å) wesentlich kürzer als in **11** oder **E1**. Ähnliches gilt für **27**, dessen Bi–Bi Abstand (2.838(1) Å) gleich dem in freien Dibismutenen ist wie z.B. (TbtBi)<sub>2</sub> (Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) mit 2.8206(8) Å<sup>69,70</sup> oder (2,6-(Mes)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Bi)<sub>2</sub> mit 2.833(2) Å.<sup>58</sup> In den Komplexen **25** und **26**, in denen der neutrale Bi<sub>2</sub>-Ligand mit (formaler) Bi–Bi Dreifachbindung drei Metallcarbonylfragmente verbrückt, sind die Bi–Bi Abstände noch kürzer und betragen 2.818(3) Å für **25** und 2.813 Å für **26**.<sup>62,63</sup> Auch im planaren Dibismut-Samarocenkomplex **30** ist das Vorliegen einer Bi–Bi Bindung evident (2.851(1) Å).<sup>66</sup> Eine ähnliche Situation wie in **11** oder **E1** wird in der Eisencarbonylverbindung **31** vorgefunden. Es liegt ein planarer Fe<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>-Metallring vor, in dem die Distanz zwischen den Bismutatomen (3.640 Å) zu groß für eine Bindung ist.<sup>67b</sup> Die Komplexe **11** und **31** lassen sich formal in je zwei 16 VE Übergangsmetallfragmente und BiR-Einheiten dividieren. Jede BiR-Einheit kann dabei als 2-Elektronendonator angesehen werden. In den Komplexen mit Bi–Bi Bindung liegen dagegen (formal) 4-Elektronen (**27**, **28**, **29**) bzw. 6-Elektronen Bi<sub>2</sub>-Liganden vor (**25**, **26**).

Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **11** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; vide 8.B) werden im Resonanzbereich der Cyclopentadienylprotonen vier Multipletts gleicher Intensität (4H) bei 5.03, 4.12, 3.98 und 3.64 ppm detektiert. Ferner sind zwei unterschiedlich intensive Singulets im Bereich der Methylprotonen vorhanden. Aufgrund der Intensitätsverhältnisse lässt sich der Peak bei 1.74 ppm (12H) den Methylgruppen der <sup>Me</sup>Cp-Liganden und derjenige bei 1.37 ppm (18H) den *Ot*Bu-Liganden am Bismutatome zuordnen. Die Detektion von nur einer <sup>Cp'</sup>CH<sub>3</sub>-Gruppe im <sup>1</sup>H-Kernresonanzspek-

trum deutet auf eine Äquivalenz aller vier  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Liganden hin. Die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums von **II** war leider nicht möglich, da sich **II** im gelösten Zustand innerhalb der Messzeit unter Bildung der zwei isomeren Verbindungen **III** und **III'** zersetzt (*vide* 4.1.3).

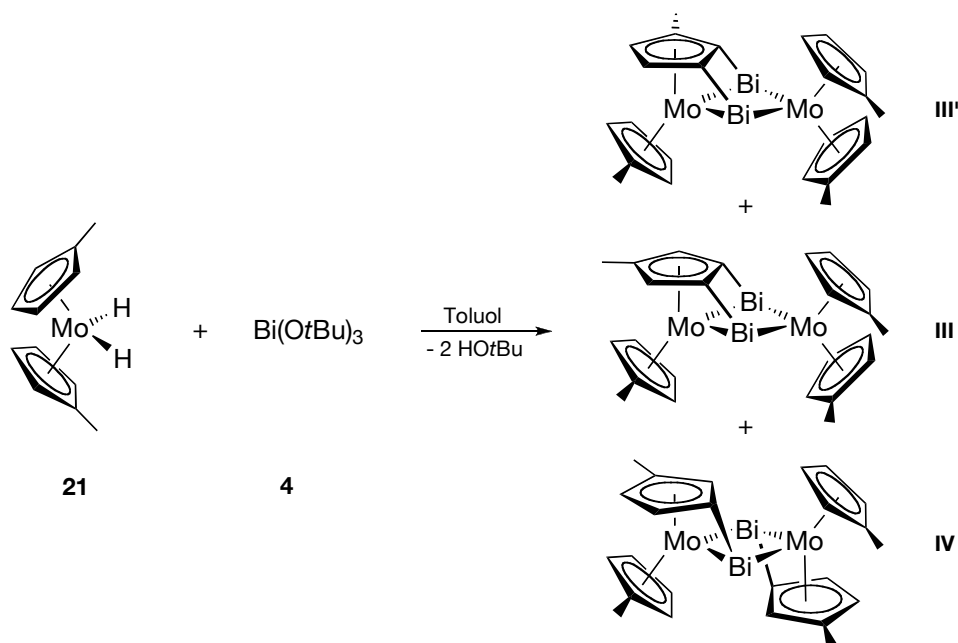
Das IR-Spektrum (KBr; *vide* 8.B) von **II** zeigt ein im wesentlichen identisches Signalmuster wie dasjenige von **I**. Die im Fall von **I** dominierende Absorption der Alkoxidgruppe bei  $558\text{ cm}^{-1}$  ist verschoben und von geringerer Intensität ( $538\text{ cm}^{-1}$ ), was durch die verringerte Zahl der *OtBu*-Gruppen in **II** bedingt sein könnte (im IR-Spektrum von  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  ist die entsprechende Bande intensiv und erscheint bei  $573\text{ cm}^{-1}$ ). Die Bande für die Bi–O Streckschwingung ( $401\text{ cm}^{-1}$ ) erscheint im Vergleich zu **I** ( $405\text{ cm}^{-1}$ ) bei einer etwas niedrigeren Frequenz. Im reinen Bismutalkoxid absorbiert die Bi–O Gruppe bei  $459\text{ cm}^{-1}$ , so dass mit zunehmender Substitution des Bismutatoms durch  $^{\text{Me}}\text{CpMo}$  eine Verschiebung der Absorptionsbande zu niedrigerer Energie einhergeht. Dies könnte als eine zunehmende Schwächung der Bi–O Bindungsstärke interpretiert werden, wofür auch die beobachtete Verlängerung der Bi–O Bindungen in der Reihe  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ , **I**, **II** sprechen würde.

#### 4.1.3 Komplexe mit Bananenbindungen:

##### Synthese von $[(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})_2]$ **III/III'** und des Konstitutionsisomers $[(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\text{Bi}]_2$ **IV**

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene Komplex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-BiOtBu}\}]_2$  **II** bildete sich nur in Hexan glatt in der Reaktion zwischen  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ . Bei Verwendung von Lösungsmitteln, aus denen **II** nicht sofort nach seiner Bildung ausfällt, konnte er dagegen nicht in reiner Form isoliert werden. Im Zuge der NMR-spektroskopischen Charakterisierung von **II** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigte sich, warum die Isolierung dieser Verbindung nur nach ihrer Synthese in Petroläther, wo sie sofort nach ihrer Bildung auskristallisiert, geglückt war, nicht aber aus Benzol oder Toluol: **II** ist in Lösung instabil und wandelt sich innerhalb weniger Stunden unter Abspaltung von *t*BuOH in Komplexe um, die ein sehr kompliziertes  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigen. Es lag die Annahme nahe, dass dabei ein Derivat von **7** (*vide* 3.1) gebildet wird, welches jedoch zumindest in Benzol gut löslich zu sein schien. Das Signalmuster im Kernresonanzspektrum war allerdings zu komplex, um daraus eine Molekülstruktur ableiten zu können. Folgeuntersuchungen zeigten, dass die Synthese dieser Verbindungen auch im präparativen Maßstab erreicht werden kann, wenn man eine äquimolare Lösung von  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  in Toluol zwei Tage bei Raumtemperatur reagieren lässt. Nach Abkühlen einer solchen Lösung wurden schwarze Kristalle isoliert, deren Röntgenstrukturanalyse den Aufbau eines der gebildeten Produkte und die formale Ableitung von **II** enthüllte: Es handelte sich um  $[(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})_2]$  **III**. Zwei intramolekulare Eliminierungen von *tert*-Butylalkohol aus der  $^{\text{Me}}\text{CpMo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})\}_2$ -Einheit in **II** hatten zu der bisher einzigartigen

Bindungssituation geführt, in der ein nahezu planarer ( $\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me}$ ) Ligand drei Metallzentren verbrückt, die ihrerseits über Metallbindungen miteinander verknüpft sind (Schema 16).



Schema 16. Bildung verschiedener Komplexe mit gebogenen  $\text{Bi-C}^{\text{Cp}}$  Bindungen.

Ein wesentliches Merkmal dieses Arrangements sind die  $\text{Bi-C}$  Bindungen, die merklich aus der  $\text{MeCp}$ -Ringebene geneigt sind. Diese große Abwinkelung in Kombination mit einer nur marginalen Verzerrung des  $\text{MeCp}$ -Liganden, der seinen aromatischen Charakter beibehält, deuten auf eine nichtlineare Überlappung zwischen den Bismut- und Kohlenstofforbitalen hin (*vide infra*). Bindungen dieses Typs werden auch in der organischen Chemie gespannter Ringsysteme (z.B. Cyclopropan) gefunden, und in der chemischen Literatur hat sich dafür der Begriff „Bananenbindung“ eingebürgert. Die Bestimmung der Molekülstruktur von **III** war problemlos möglich, ohne dass aufgespaltene Bismutlagen wie im Fall von **7** auftraten. Der Einsatz des methylsubstituierten Molybdocendihydrids **21** erwies sich jedoch nicht nur kristallographisch als wertvoll, er ermöglichte durch die bessere Löslichkeit der beteiligten Komplexe darüber hinaus eine genaue Analyse der im System  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  ablaufenden Transformationen (*vide 4.1.4*).

Die kristallographisch ermittelte Molekülstruktur von **III** erlaubte in der Folge auch eine genauere Interpretation der NMR-Spektren des schwarzen Produktes.  $^1\text{H}$ -, TOCSY- und NOESY-NMR Messungen zufolge bleibt die Struktur von **III**, wie sie in Abbildung 4 gezeigt ist, auch in Lösung erhalten. Durch Kombination dieser Methoden konnten alle NMR Signale den Protonen von **III** zugeordnet werden (*vide infra*). Auch **III'** wurde identifiziert: Es handelt sich um eine zu **III** isomere Verbindung, bei der sich die Methylgruppe des verbrückenden  $\text{MeCp}$ -Liganden nicht am C3, sondern am C2-Atom befindet (Schema 16). Die beiden Isomere lassen sich unter

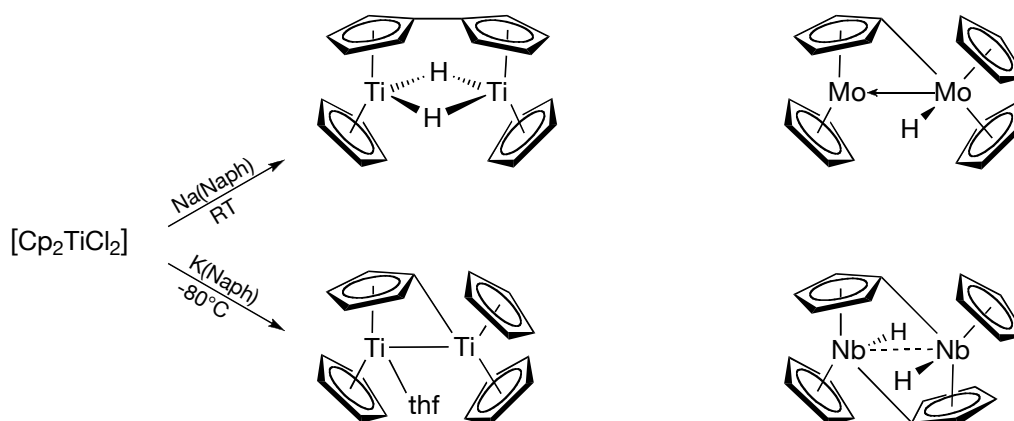
moderaten Bedingungen nicht ineinander umwandeln. Erwärmen einer Lösung von **III** in Benzol auf 60°C hat keinen Einfluss auf die Spektren. Eine partielle Trennung dieser beiden Isomere ist durch fraktionierte Kristallisation möglich: Abkühlen des (aufkonzentrierten) Reaktionsgemischs auf -30°C führt nahezu ausschließlich zur Kristallisation von **III'**. Versetzt man die Mutterlauge mit etwas Petrolether und kühlt erneut auf -30°C wird eine Mischung aus **III** und **III'** erhalten.

Eine Variation der Reaktionsbedingungen macht **III** und **III'** auch in einer kürzeren Reaktionszeit zugänglich. Wird eine Lösung von **21** und **4** in Hexan zwei Stunden auf ca. 80°C erhitzt, bildet sich ein schwarzer Feststoff, der aus einer Mischung der beiden Isomere besteht.

Basierend auf der strukturellen Charakterisierung von **III** kann rückblickend nun mit großer Sicherheit vom Vorliegen analoger Bananenbindungen im Komplex  $[\text{CpMo}(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Bi}]_2$  **7** ausgegangen werden (*vide* 3.1). Anders als bei **III/III'** wurde **7** durch die Eliminierung von jeweils einem Äquivalent Alkohol aus *beiden* Molekülhälften von intermediär gebildetem **6** gebildet, und es stellte sich natürlich die Frage nach einem analogen Produkt auch im methylsubstituierten System. In der Tat konnten Einkristalle isoliert werden, deren Röntgenstrukturanalyse die Bildung des zu **7** analogen Isomeren von **III**  $[(\eta^5\text{-MeCp})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\text{Bi}]_2$  **IV** anzeigte (Schema 16). **IV** entzog sich allerdings einer <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Charakterisierung, da es sich vermutlich nur in geringen Anteilen bildet und seine <sup>1</sup>H-NMR Resonanzen durch diejenigen von **III** und **III'** verdeckt werden dürften. Umgekehrt wurde auch nach der zu **III** analogen Struktur im Stammsystem  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  geforscht. Auch dieser Komplex konnte schließlich röntgenographisch charakterisiert werden. Eine Diskussion der Molekülstruktur von  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  **VI** und die Angabe mechanistischer Details zu seiner Bildung erfolgen in 4.1.5. Insgesamt gesehen scheint der Trend zu bestehen, dass im methylsubstituierten System die Bi-C<sup>Cp</sup> Bindungen bevorzugt nur zu einem der Cyclopentadienylringe geknüpft werden (was eine Konfigurationsumkehr an einem der Bismutatome voraussetzt, *vide* 4.1.4), während im unsubstituierten System vorrangig der inversionssymmetrische Komplex mit Bi-C<sup>Cp</sup> Bindungen zu verschiedenen Ringen entsteht (*vide* 4.1.6).

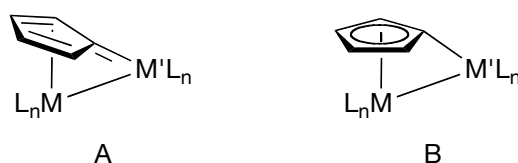
Der Bruch von cyclopentadienyl C-H Bindungen in metallorganischen Komplexen und die einhergehende Ausbildung von  $\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Cyclopentadienylidenliganden wurde schon früh beobachtet und seitdem in der chemischen Literatur gut dokumentiert.<sup>71</sup> Es handelt sich dabei meistens um Komplexe früher Übergangsmetalle wie u.a. Ti, Nb, Re, Mo,<sup>72</sup> die entstehen, wenn intermediär gebildete Metallocene als Konsequenz ihres Elektronenmangels in C<sup>P</sup>C-H Bindungen insertieren und auf diese Weise den  $\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1$ -Cyclopentadienylidenliganden erzeugen. Die Ausbildung solcher Verbrückungen ist aber nicht nur auf die frühen Metalle der Übergangsreihe beschränkt, sondern wurde beispielsweise auch schon in Komplexen der Lanthanide (Th, Sm)<sup>73,74j</sup> oder des Iridiums (*vide infra*) beobachtet. Alternativ können sich elektronenarme Metallocenintermediate auch durch Bildung von  $\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^5$ -Fulvalendiylliganden stabilisieren, wobei sich Metallhydride wie z.B.  $[\text{CpTi}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{TiCp}]$  bilden. Dieser Kom-

plex entsteht bei der Reduktion von  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$  mit Natriumnaphthalid bei Raumtemperatur (Schema 17).<sup>72a</sup> Wird dagegen in der Kälte ( $-80^\circ\text{C}$ ) und mit Kaliumnaphthalid reduziert, so entsteht das Titanocenderivat  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{TiCp}]$ , welches in Form des THF-Adduktes  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{TiCp}(\text{thf})]\cdot\text{THF}$  strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>72a</sup> Gebogene Bindungen wurden u.a. auch in den Kristallstrukturen von Cyclopentadienylkomplexen des Niobs  $[\text{CpNb}(\text{H})(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)]_2$ <sup>72e,f</sup> oder Molybdäns  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{MoCp}]$ <sup>72k</sup> identifiziert (Schema 17).



Schema 17. Metallocenderivate mit  $\eta^5\text{:}\eta^1$ -Cyclopentadienyliden- oder  $\eta^5\text{:}\eta^5$ -Fulvalendiylbrücken.

Es sind auch heterometallische Komplexe bekannt, in denen zwei Metallatome durch einen  $\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Liganden verbrückt werden (Tabelle 1).<sup>74</sup> In der Regel sind die beiden Metallatome durch zusätzliche kovalente Bindungen aneinander gebunden, doch können statt dessen auch Hydridobrücken (**37** – **40**) bestehen und auch die Gegenwart von zwei  $\text{M}-\text{C}^{\text{CP}}$  Bindungen zum gleichen Metallatom, wie es bei [1]Ferrocenophanen der Fall ist, ist möglich. Für die in Tabelle 1 aufgelisteten  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Komplexe kann grundsätzlich auch ein Carben/Diolefin-Koordinationsmodus des  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Liganden diskutiert werden (Schema 18, A). Ein solcher wurde aber nach genauer Analyse der Bindungsparameter des Brückenliganden allerdings in allen Fällen ausgeschlossen, da die gefundenen  $\sigma(\text{M}'\text{-C}^{\text{CP}}\text{M})$ -Abstände zu lang für eine  $\text{M}$ -Carben-Bindung sind und keine Alternanz der C–C Bindungslängen in den  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ringen besteht. Letzteres wäre jedoch für eine konjugierte diolefinische Einheit zu erwarten.<sup>72c,75</sup>



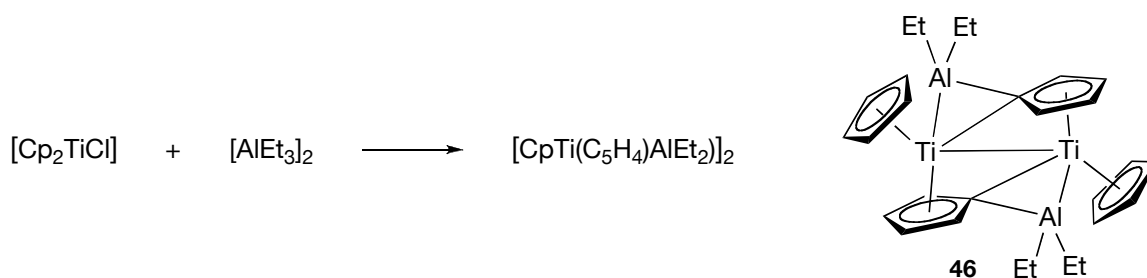
Schema 18. Mögliche Grenzstrukturen für den verbrückenden  $(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)$ -Liganden.

Tabelle 1. Strukturell charakterisierte, heterometallische Komplexe mit gebogenen  $^{\text{Cp}}\text{C}-\text{M}$  Bindungen.

MM'	Komplex	Lit.
Mo:Mn	$[\text{CpMo}(\text{CO})(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_4]$ <b>32</b>	74a-c
Fe:Au	$[\text{CpFe}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ <b>33</b>	74d
Fe:Nb	$[\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{H})(\mu-\eta^1:\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ <b>34</b>	74e
Ru:Zr	$[\text{Cp}_2(\text{CO})\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_2]$ <b>35</b>	74f,g
Ru:Zr	$[\text{Cp}_2(\text{CO})\text{Zr}(\mu-\eta^1:\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\text{PMe}_3)(\text{CO})]$ <b>36</b>	74f,g
Mo:Ir	$[\text{CpMo}(\mu-\text{H})_2(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{H})(\text{PMePh}_2)][\text{BPh}_4]$ <b>37</b>	74h
W:Ir	$[\text{CpW}(\mu-\text{H})_2(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{H})(\text{PMePh}_2)][\text{BPh}_4]$ <b>38</b>	74h
W:Ir	$[\text{CpW}(\text{H})(\mu-\text{H})(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{dppe})][\text{PF}_6]$ <b>39</b>	74i
W:Sm	$[\text{CpW}(\mu-\text{H})_2(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{SmCp}^*_2]$ <b>40</b>	74j
Mo:W	$[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{WCp}(\text{CO})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ <b>41</b>	74k
Mo:W	$[(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{WCp}(\text{CO})\text{W}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ <b>42</b>	74k
W:Mo	$[(\text{CO})_3\text{W}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{WCp}(\text{CO})\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ <b>43</b>	74k
Fe:Sn	$[\text{Fe}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}(\text{tBu})_2]^a$ <b>44</b>	74l,m
Mo:Al	$[\text{MeCpMo}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_3\text{Me})(\mu-\text{AlR}_\text{H})_2]^{b,c}$ <b>45</b>	74n-r
Ti:Al	$[\text{CpTi}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Al}(\text{Et}_2)]_2$ <b>46</b>	72f,74s,t

<sup>a</sup> Exemplarischer Vertreter der Verbindungsklasse der Ferrocenophane; <sup>b</sup> R = *i*Bu, Et; <sup>c</sup> es sind noch mehr Derivate unterschiedlicher Zusammensetzung literaturbekannt, siehe Referenzen.

Der erste strukturell charakterisierte aber nicht als solcher erkannte Komplex mit einer  $\mu-\eta^5:\eta^1$ -cyclopentadienyliden Verbrückung zweier Metallatome dürfte  $[\text{CpTi}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{AlEt}_2]_2$  gewesen sein, welcher 1960 von *G. Natta et al.* synthetisiert wurde<sup>76</sup> und dessen Struktur 1967 von *P. Corradini et al.* ermittelt werden konnte (Schema 19).<sup>74t</sup> Sie gingen von einer Verbindung der Formel  $[\text{Cp}_2\text{TiAlEt}_2]$  aus und unterschieden zwischen terminalen und verbrückenden  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden. Dass es sich aber eher um den Komplex  $[\text{CpTi}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{AlEt}_2]_2$  **46** mit verbrückenden  $\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4$  Liganden handelt, schlugen erst 1971 *L. G. Guggenberger et al.* vor, nachdem sie eine bestechende Ähnlichkeit der Anordnung der Cp-Ringe in **46** und im „Niobocen“-Dimer  $[\text{CpNb}(\text{H})(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)]_2$  festgestellt hatten.<sup>72e</sup>

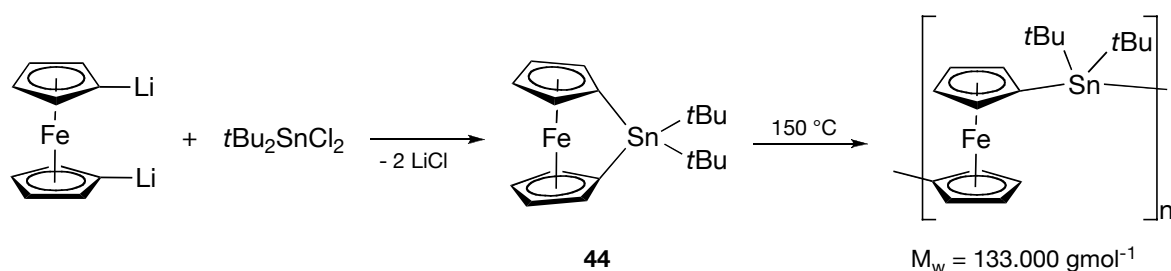
Schema 19. Synthese und molekulare Konstitution von  $[\text{CpTi}(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{AlEt}_2]_2$ .

In der Zwischenzeit waren gebogene  $\text{M}-\text{C}^{\text{Cp}} \sigma$ -Bindungen bei verbrückenden Cyclopentadienylidenliganden zweifelsfrei in den Molekülstrukturen des heterometallischen Komplexes  $[\text{CpMo}(\text{CO})(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_4]$  **32**<sup>74a-c</sup> und des dimeren „Niobocens“  $[\text{CpNb}(\text{H})(\mu-\eta^5:\eta^1-\text{C}_5\text{H}_4)]_2$ <sup>72e,f</sup> nachgewiesen worden (1971). Seitdem wurde von zahlreichen weiteren Verbin-



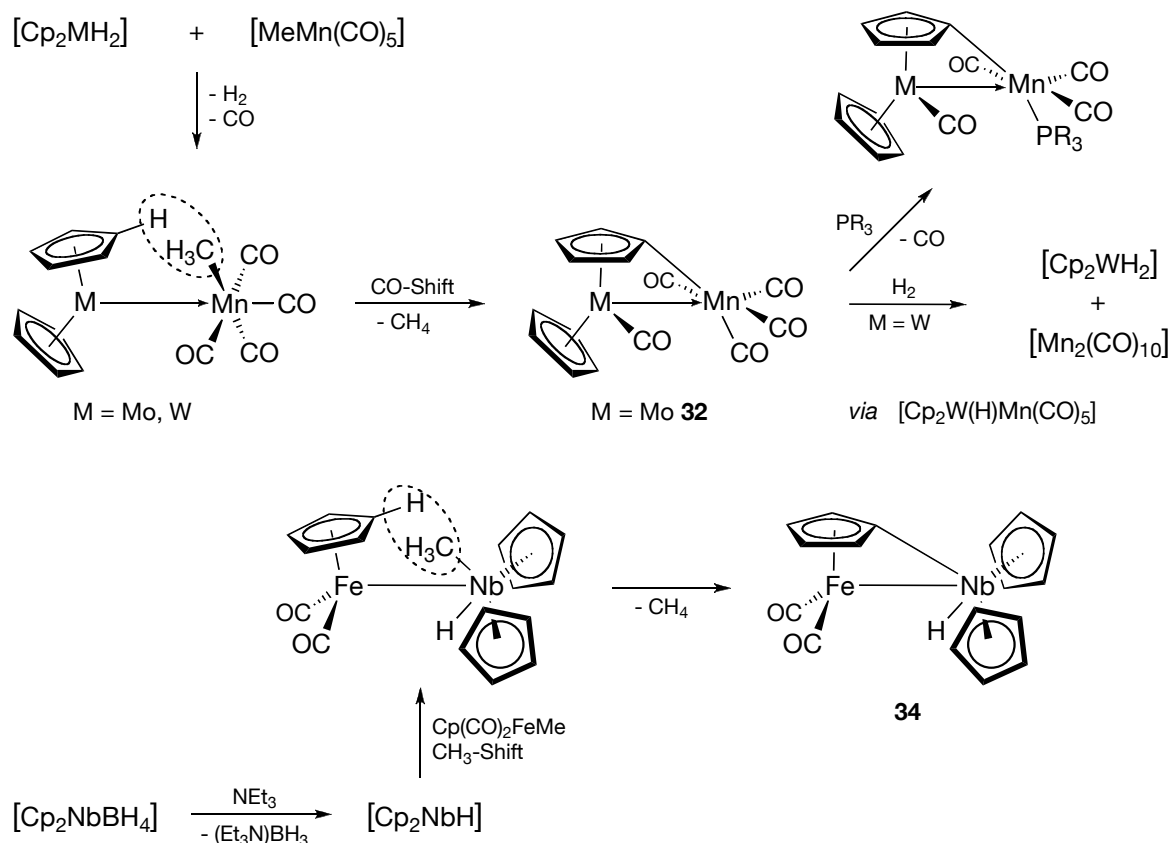
dungen mit  $M(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)M'$  Strukturelementen berichtet, zuletzt nach der Isolierung der dreikernigen Metallkomplexe **41** – **43** im Jahr 1995.

Auch innerhalb der Verbindungsklasse der Metallocenophane werden in bestimmten Fällen abgewinkelte  $M^{\text{CpC}}\text{--}M'$  Bindungen beobachtet. Der Einbau kurzer Brückeneinheiten führt beispielsweise in Ferrocenophanen zu gespannten Strukturen, die wegen ihres Polymerisationsverhaltens aktuell großes Interesse finden (Schema 20).<sup>74l,m</sup> Ihre Synthese erfolgt allerdings ausgehend von deprotonierten Cp-Ringen, und der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Ligand wird nicht durch intramolekulare CH-Aktivierungsreaktionen erzeugt wie es bei den übrigen in Tabelle 1 gezeigten Verbindungen der Fall ist.



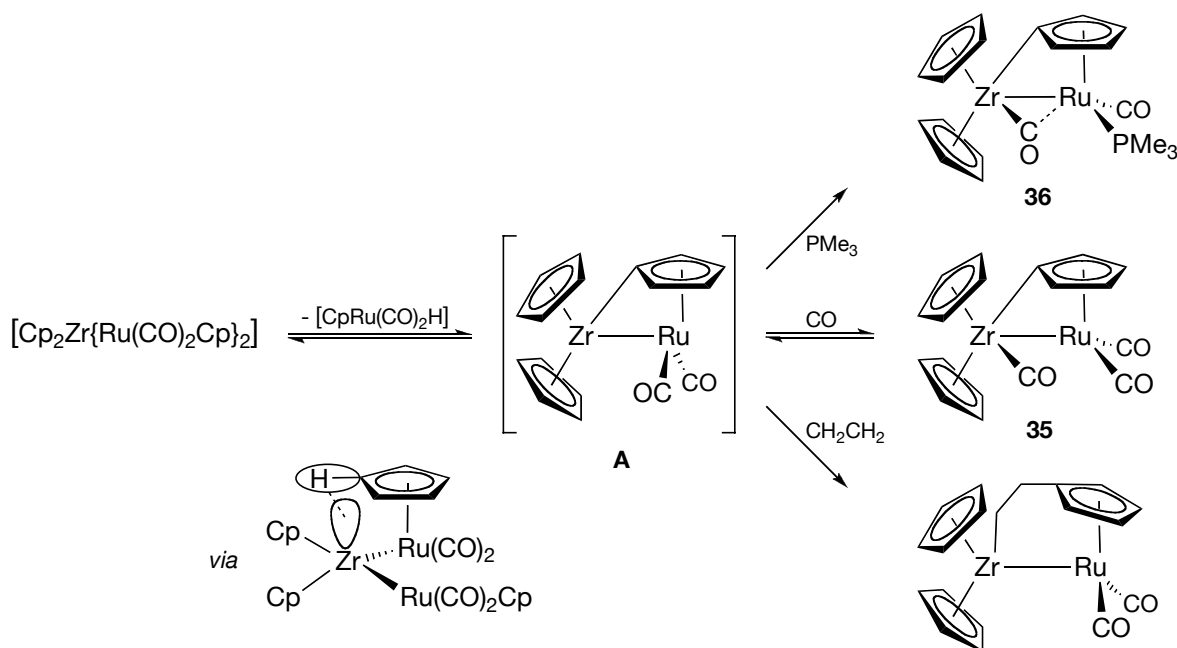
Schema 20. Synthese und ringöffnende Polymerisation eines Stannaferrocenophans.

Als Triebkraft für die Bildung der  $\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1$ -Cyclopentadienylideneinheiten in **32** und **34** wurde der Abbau sterischer Spannung vorgeschlagen (Schema 21).<sup>74e</sup> Die Eliminierung von gasförmigem Methan wirkt sich dabei sicherlich vorteilhaft auf die Lage eventuell bestehender Gleichgewichte aus. Reaktionen der Komplexe  $[\text{CpM}(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_4]$  ( $M = \text{Mo}$  **32**;  $M = \text{W}$ ) mit verschiedenen Phosphanen  $\text{PR}_3$  führten zu einfachen Substitutionsprodukten unter Freisetzung von CO. Mit elementarem Wasserstoff reagierte der Wolframkomplex bei Raumtemperatur zunächst zum Hydrogenierungsprodukt  $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_5]$ . Letzteres wurde als Zwischenprodukt bei der Umwandlung von  $[\text{CpW}(\text{CO})(\mu\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_4]$  in  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  angesehen, die in einer Wasserstoffatmosphäre bei  $80^\circ\text{C}$  innerhalb von drei Stunden erfolgt.



Schema 21.  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Verbrückung in Mo:Mn und Fe:Nb Komplexen nach intramolekularer  $\text{CH}_4$ -Eliminierung.

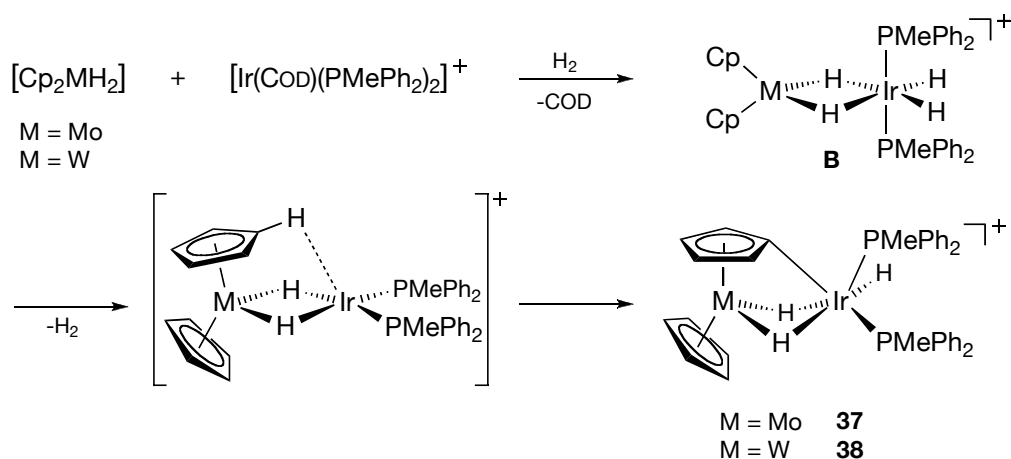
Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  mit verschiedenen potentiellen Liganden bildet sich in einer nachweislich vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion über eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese<sup>77</sup> intermediär der Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_2]$  A, in welchem die beiden Metallzentren durch einen  $\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Liganden verbrückt werden (Schema 22).<sup>74f,g</sup> Eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Zirkoniumatom und einer  $\text{C}^{\text{p}}\text{C-H}$  Bindung eines rutheniumgebundenen Cp-Liganden erhöht die Acidität der C-H Gruppe, welche dann durch die zweite  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]$ -Einheit unter Bildung von A und  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{H}]$  deprotoniert wird. A reagiert mit Kohlenmonoxid oder Phosphanen unter Beibehaltung der  $\sigma\text{-(C}_5\text{H}_4)$  Verbrückung zu den Komplexen **35** oder **36**. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine, Acetylene) insertieren dagegen in die  $\text{Zr-C}^{\text{p}}$  Bindung. Es wird angenommen, dass dem Insertionsschritt eine Koordination des Alkens bzw. Alkins an das ungesättigte Zr-Zentrum vorgelagert ist.



Schema 22. Bildung und Reaktionen des Ru:Zr Komplexes **A** mit  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Brückenliganden.

Eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese  $[\text{Sm-H}] + [\text{Cp}^*\text{C-H}] \rightarrow [\text{Sm-C}^*\text{Cp}] + [\text{H-H}]$ , induziert durch agostische Wechselwirkungen zwischen einem ungesättigten Metallzentrum und  $\text{Cp}^*\text{C-H}$  Bindungen, wird auch in der Reaktion zwischen  $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$  und  $[\text{Cp}^*\text{SmH}]_2$  angenommen, bei welcher sich unter Wasserstoffeliminierung der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Sm}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)(\mu\text{-H})_2\text{WCp}]$  **4o** bildet.<sup>74j</sup> Hier sind die beiden Metallatome jedoch nicht direkt sondern über verbrückende Hydridoliganden miteinander verbunden.

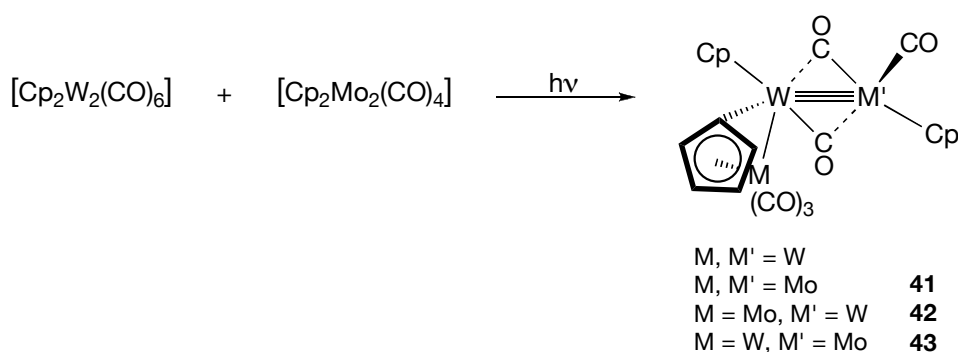
Die intramolekulare oxidative Addition einer  $\text{Cp}^*\text{C-H}$  Bindung an ein Iridium(I)-Zentrum führt in der Reaktion zwischen  $[(\text{COD})\text{Ir}(\text{PMePh}_2)_2][\text{PF}_6]$  und  $[\text{Cp}_2\text{MH}_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) in Gegenwart von elementarem Wasserstoff zur Bildung der hydridoverbrückten Komplexkationen  $[\text{CpM}(\mu\text{-H}_2)(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ir}(\text{H})(\text{PMePh}_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  **37**;  $\text{M} = \text{W}$  **38**), die in Form ihrer  $[\text{BPh}_4]$ -Salze kristallisiert werden konnten (Schema 23).<sup>74h</sup>



Schema 23. Bildung der heterometallischen Komplexe  $\text{M}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Ir}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ).

Die Zwischenstufe **B** konnte für  $M = W$  und bei Verwendung von  $PPh_3$ -Liganden bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesen werden. Temperaturerhöhung bewirkt die Umwandlung von **B** zum  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Komplex.<sup>74i</sup> Es wird angenommen, dass dieser Prozess über die  $\text{Ir}^I$ -Spezies  $[\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-H})_2\text{Ir}(\text{PR}_3)_2]^+$  abläuft. Analoge Rhodiumverbindungen sind allerdings stabil und können isoliert werden.<sup>74h,i</sup>

Bei den vor der Synthese von **7** und **III** zuletzt bekannt gewordenen Verbindungen mit  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1$  Cyclopentadienylidenliganden handelt es sich um dreikernige Komplexe  $[\text{MM}'_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Cp}_2(\text{CO})_6]$  ( $\text{MM}' = W$ ;  $\text{MM}' = \text{Mo}$ ;  $M = W$ ,  $M' = \text{Mo}$  **41**;  $M = \text{Mo}$ ,  $M' = W$  **42**, **43** (zwei Isomere)), die sich bilden, wenn man  $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_6]$  ( $M = \text{Mo}$ ,  $W$ ) oder Mischungen aus  $[\text{Cp}_2\text{W}_2(\text{CO})_6]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$  bei tiefen Temperaturen ( $-35^\circ\text{C}$ ) photolysiert (Schema 24). Unter diesen Bedingungen reagiert intermediär generiertes  $[(\text{C}_5\text{H}_4)\text{M}(\text{CO})_2]$  mit noch vorhandenem  $[\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_6]$  direkt oder nach einer Umlagerung zu den beobachteten Produkten. Die  $(\text{CpC-M})\sigma$ -Bindung wird dabei immer zu einem Wolframatom ausgebildet. Dies wurde auf thermodynamische Faktoren in Kombination mit leicht möglichen Umlagerungsschritten zurückgeführt und steht in Einklang mit der Beobachtung, dass der homoleptische Molybdänkomplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  thermisch instabil ist und lediglich spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.<sup>74k</sup>

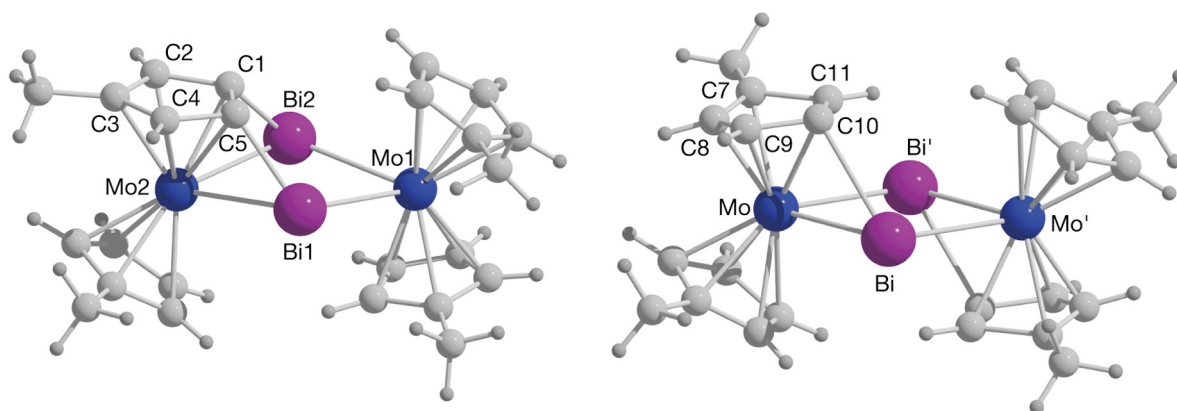


Schema 24. Synthese dreikerniger Komplexe mit  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$  Einheit.

### Analytische Charakterisierung von **III** und **III'**

Hervorstechend in der Molekülstruktur von **III** (und auch **IV**, Abbildung 4) sind die Bi-C Bindungen, die um  $40^\circ$  (bzw.  $39^\circ$  in **IV**) aus der Cp-Ringebene heraus geneigt sind. Sie liegen mit  $2.24(2)$  (Bi1-C5) und  $2.26(2)$  Å (Bi2-C1) innerhalb des Bereichs von  $2.20 - 2.34$  Å, der für Bi-C Bindungslängen charakteristisch ist. Dies gilt auch für Übergangsmetallkomplexe, wo zusätzlich Bi-M Bindungen vorhanden sind.<sup>52</sup> So sind sie beispielsweise kürzer als diejenigen in  $[\text{EtBi}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}_2]$  ( $2.29(2)$  Å)<sup>31</sup> oder  $(\eta^1\text{-Cp})_3\text{Bi}$  ( $2.34$  Å)<sup>78</sup> und etwa gleich lang wie die Bi-C Bin-

dungen in  $[\text{PhBiBr}\{\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}\}]$  ( $2.24(7) \text{ \AA}$ ).<sup>79</sup> Die nichtlineare Überlappung der Bindungorbitale in **III** (*vide infra*) hat demnach keine Bindungsverlängerung zur Folge.<sup>†</sup>



**Abbildung 4.** Molekülstrukturen der beiden isomeren Strukturen **III** (links) und **IV** (rechts) mit C–Bi Bananenbindungen; alle Wasserstoffatome wurden einer besseren Übersicht wegen nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **III** Mo1–Bi1 2.927(2), Mo1–Bi2 2.942(2), Mo2–Bi1 2.880(2), Mo2–Bi2 2.895(2), Bi1–Bi2 3.558(1), Bi1–C5 2.24(2), Bi2–C1 2.26(2), C4–C5 1.44(2), C5–C1 1.42(3), C1–C2 1.48(2), C2–C3 1.43(3), C3–C4 1.45(2); Bi1–Mo1–Bi2 74.65(3), Bi1–Mo2–Bi2 75.90(3), Mo1–Bi1–Mo2 103.57(3), Mo1–Bi2–Mo2 103.06(3), Mo2–Bi1–C5 50.3(3), Mo2–C5–Bi1 80.1(4), Bi1–C5–C1 118.4(7), C2–C1–C5–C4 0.7(12), C3–C4–C5–C1 0.5(13). **IV** Mo–Bi 2.875(3), Mo–Bi' 2.910(3), Bi–C10 2.64(4), Bi–Bi' 3.533(3); Bi–Mo–Bi' 75.29(7), Mo–Bi–Mo' 104.71(8), Mo–Bi–C10 48(1), Mo'–Bi–C10 101(2).

Allerdings sind abgewinkelte Bindungen an  $sp^2$ -hybridisierten aromatischen C-Atomen durchaus ungewöhnlich, da im Normalfall die  $sp^2$ -C-Substituenten mit den Kohlenstoffatomen in einer Ebene liegen. Trotzdem wirken sich diese Bindungen nicht auf die Geometrie des verbrückenden  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Liganden aus: Er bleibt planar und behält seinen aromatischen Charakter. Ersteres erkennt man an den  $^{\text{Cp}}\text{C}$ -Torsionswinkeln, welche im  $\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me}$  Liganden im Mittel nur unwesentlich größer sind ( $1.32^\circ$ ) als in den nichtverbrückten Komplexen **I**, **II** oder **III** ( $0.44 - 0.82^\circ$ ). Die gefundenen  $^{\text{Cp}}\text{C}$ – $^{\text{Cp}}\text{C}$  Abstände deuten in die gleiche Richtung: Die mittlere Bindungslänge ist mit  $1.42 \text{ \AA}$  vergleichbar mit derjenigen in den „normalen“  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Liganden in **II** ( $1.42 \text{ \AA}$ ) und nur geringfügig größer als die in **I** ( $1.40 \text{ \AA}$ ). Es lässt sich in **III** auch kein signifikanter Unterschied zu den C–C Bindungen der übrigen drei Cyclopentadienylliganden feststellen. Die zweifache C–Bi Bindungsknüpfung hat zudem keinen Einfluss (z.B. Verkürzung) auf die (gemittelten) Mo– $^{\text{Cp}}\text{C}$  Abstände: den für **III** errechneten  $2.30 \text{ \AA}$  ( $\mu_3\text{-}\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me}$ ) stehen  $2.30$  und  $2.31 \text{ \AA}$  in **I** bzw. **II** ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) gegenüber. Mit der Ausbildung der Bananenbindungen geht allerdings eine Aufweitung des entsprechenden Cp–Mo–Cp Kippwinkels einher. In **III** ist er mit  $154^\circ$  größer als in den anderen Komplexen, in denen Bismutatome an Molybdocen-Einheiten gebunden sind. Dort findet man  $^{\text{R}}\text{Cp}$ –Mo– $^{\text{Cp}}\text{R}$  Kippwinkel zwischen  $142^\circ$  (**1**) und  $145^\circ$  (**6**). In **7** ( $148^\circ$ ) und **IV** ( $149^\circ$ ) ist die Winkelaufweitung dagegen weniger stark ausgeprägt. Die Anbindung von

<sup>†</sup> Ähnliches gilt auch für Cyclopropan. Seine C–C Bindung ist mit  $1.52 \text{ \AA}$  sogar etwas kürzer als diejenige offenkettiger Alkane ( $1.54 \text{ \AA}$ ).

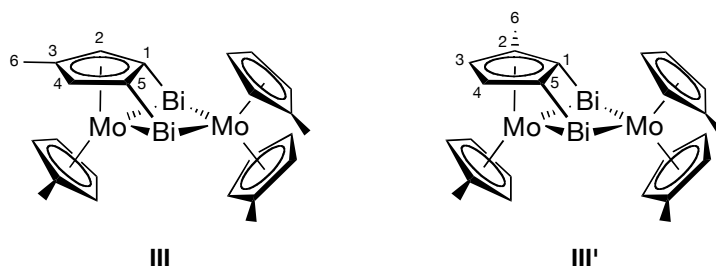
zwei Bismutatomen an denselben Cyclopentadienylring „zieht“ diesen stärker an die Bismutatome heran als es nur eine Bi–C<sup>CP</sup> Bindung vermag und ein größerer *bending angle* ist die Folge. Eine weitere auffällige Konsequenz der beiden C<sup>CP</sup>–Bi Bindungen ist die annähernd parallele Anordnung der Ringebene des verbrückenden <sup>Me</sup>Cp-Liganden zur MoMo-Achse: Der Winkel zwischen einer <sup>Me</sup>Cp-Ebenennormalen und einer Geraden durch die beiden Molybdänatome beträgt 88°. Im Gegenzug bleiben auch die beiden Bismutatome beim Übergang von **II** zu **III** nicht unbeeinflusst. Liegen die vier Metallatome in **II** (oder **E1**) in einer Ebene so sind die beiden Bismutatome in **III** um etwa 0.32 Å in Richtung der <sup>Me</sup>Cp-Liganden versetzt. Es resultiert ein um 16° gefalteter Mo<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>-Metallring mit *butterfly*-Struktur (vgl. auch Schema 14). Die Geometrie des Konstitutionsisomers **IV** lässt sich am besten mit derjenigen von **7** vergleichen. Der Mo<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>-Metallring bleibt planar und sorgt damit im Vergleich zu **III** für längere Bi–C Bindungen (2.64(4) Å). Sie sind allerdings auch wesentlich länger als in **7** (2.288(9) Å), ohne dass eine zwingende Ursache dafür vorliegt.<sup>†</sup> Um die Bi–C Bindungsbildung zu ermöglichen, ordnet sich der <sup>Me</sup>Cp-Ring auch hier fast parallel zur Ebene der vier Metallatome an (85°). Der Kippwinkel zwischen den (planaren) <sup>Me</sup>Cp-Liganden (149°) ist etwas kleiner als der in **III** aber vergleichbar mit dem in **7** (148°). Dies mag u.a. daran liegen, dass in diesen Komplexen jeweils nur eine Bi–C Bindung zum Cyclopentadienylidenliganden ausgebildet wird.

Die Bi–Mo Bindungen zu dem Molybdänatom, an das der verbrückende (C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Me)-Ligand koordiniert ist, sind in **III** etwas kürzer (Mo<sub>2</sub>–Bi1 2.880(2), Mo<sub>2</sub>–Bi1 2.895(2) Å) als die beiden anderen (Mo1–Bi1 2.927(2), Mo1–Bi2 2.942(2) Å) oder die entsprechenden Bindungen in **II** oder **E1** (2.923(1) – 2.960(2) Å). Die beiden Bananenbindungen heben die Bismutatome somit nicht nur aus der Mo<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>-Ebene heraus sondern sorgen auch für eine Verkürzung der betreffenden Mo–Bi Bindungen. Die Winkel Mo<sub>2</sub>–Bi1–C5 (50.3°) und Mo<sub>2</sub>–Bi2–C1 (49.5°) sind außergewöhnlich spitz, konsequenterweise weiten sich die Winkel C5–Bi1–Mo1 (102.8°) und C1–Bi2–Mo1 (102.3°) auf. Die beiden Mo–Bi–Mo Winkel bleiben unbeeinflusst (Mo1–Bi1–Mo2 103.57(2), Mo1–Bi2–Mo2 103.06(3)°) und haben eine ähnliche Größe wie in **II** oder **E1** (103.74(2) bzw. 102.61(2)°). Dasselbe lässt sich für die Bi–Mo–Bi Winkel feststellen, die wie in den übrigen Verbindungen dieses Typ ca. 75° groß sind.

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; vide 8.B) des Isomerengemisches aus **III** und **III'** ist äußerst komplex, da in beiden Isomeren die meisten Protonen chemisch nicht äquivalent sind. Die Aufnahme zweidimensionaler Spektren erlaubte dennoch eine genaue Zuordnung aller Resonanzen. Charakteristisch sind jeweils die Signale für die CH-Wasserstoffatome im μ<sub>3</sub>-η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Me-Liganden, die sich in direkter Nachbarschaft zu den an den Bananenbindungen beteiligten, quaternären Bi-C-Atomen befinden. Sie absorbieren bei etwas tieferem Feld als die übrigen H-Atome, deren Resonanzen zwischen 3.00 und 5.00 ppm erscheinen. Im kristallogra-

<sup>†</sup> Ein Grund mag die geringe Qualität der Röntgenstrukturanalyse sein (R<sub>1</sub> = 10). Eines ihrer Merkmale sind auffallend große Schwingungsellipsoide an den Bismutatomlagen.

phisch charakterisierten Isomer **III** erzeugen die beiden chemisch äquivalenten H-Atome an C2 und C4 (siehe Formelbild) ein Singulett bei 6.21 ppm. In **III'** dagegen werden für H<sup>4</sup> (6.28 ppm) und H<sup>3</sup> (3.33 ppm) zwei Dubletts detektiert. Die Resonanz des H<sup>4</sup>-Protons ist tieffeldverschoben und absorbiert bei einer ähnlichen Feldstärke wie die entsprechenden H-Atome in **III**. Neben zahlreichen stark aufgespaltenen <sup>Me</sup>Cp-CH Resonanzen sind für beide Isomere je vier Singulett für die Protonen der einzelnen Methylgruppen vorhanden (1.62 – 2.13 ppm).



Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum einer Probe, die überwiegend **III'** enthielt, wurden zwei sehr tieffeld verschobene Resonanzen bei 201.1 und 188.6 ppm detektiert, welche den beiden σ-gebundenen <sup>Cp</sup>C-Atomen im verbrückenden <sup>Me</sup>Cp-Liganden zugeordnet werden können. In den dreikernigen Komplexen [M<sub>3</sub>(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] (Schema 24) wurden für diese Kohlenstoffatome Verschiebungen im Bereich 183.2 – 208.5 ppm angegeben.<sup>74k</sup> Auch in [Ru(CO)L(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)ZrCp<sub>2</sub>(CO)] (L = CO, PMe<sub>3</sub>)<sup>74f</sup> oder [(PMe<sub>2</sub>Ph)CpZr(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCp(PMe<sub>2</sub>Ph)]<sup>72c</sup> wurden sehr abgeschirmte quaternäre <sup>Cp</sup>C-Atome gefunden (in beiden Fällen um 190 ppm). Dagegen erscheint die Resonanz des η<sup>1</sup>-C Atoms in [CpW(μ-H)<sub>2</sub>(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Ir(H)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] bei 110.3 ppm, was an der Abwesenheit einer direkten Metall-Metall Bindung liegen könnte.<sup>74h</sup>

Im Massenspektrum (EI, 70 eV; m/z) von **III/III'** wird die Masse des Molekülions (M<sup>++</sup> 924) detektiert. Das beobachtete Isotopenmuster stimmt gut mit dem für die Formel C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub> simulierten überein. Zusätzlich sind Peaks vorhanden, die auf zwei unterschiedliche Fragmentierungswege zurückzuführen sind. Die dominierende Zerfallsreihe beginnt mit einer Abspaltung von [<sup>Me</sup>Cp<sub>2</sub>Mo] (672), auf die der Verlust der beiden Bismutatome folgt (463, 254). Das Fragment für ionisiertes Molybdocen [<sup>Me</sup>Cp<sub>2</sub>Mo]<sup>+</sup> (254) erzeugt den intensivsten Peak, der ein Mo-Isotopenmuster besitzt, ionisiertes (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me)<sup>+</sup> (79) ist der insgesamt intensivste Massenpeak. Es werden auch die Massen der Bismutionen Bi<sup>+</sup> (209), Bi<sub>2</sub><sup>+</sup> (418), Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> (627) und Bi<sub>4</sub><sup>+</sup> (836) identifiziert, welche oft auch in Massenspektren anderer bismuthaltiger Verbindungen auftreten. Eine zweite wichtige Fragmentierungssequenz des Molekülions beginnt mit der einleitenden und sukzessiven Abspaltung der beiden Bismutatome (715, 505). Das resultierende dimere Molybdocenion [<sup>Me</sup>Cp<sub>2</sub>Mo]<sub>2</sub><sup>+</sup> zerfällt daraufhin in sein Monomeres (254). Es sind noch weitere Massen geringer Intensität vorhanden. So kann zunächst auch die Abspaltung eines <sup>Me</sup>Cp-Liganden erfolgen (845), woran sich der Verlust der beiden Bismutatome (636, 427) und einer weiteren [<sup>Me</sup>CpMo]-Einheit unter Bildung des Fragmentions [<sup>Me</sup>CpMo]<sup>+</sup> (175) anschließen. Es werden auch Massenpeaks bei 909 und 879 für (M<sup>++</sup> – CH<sub>3</sub>) bzw. (M<sup>++</sup> – 2·CH<sub>3</sub>) detektiert.

Um alle Zweifel an der Abwesenheit von zwei  $^{\text{Me}}\text{Cp-CH}$  Wasserstoffatomen zu beseitigen, wurde von **III/III'** auch ein hochaufgelöstes Massenspektrum (EI, 70 eV) aufgenommen. Die An- oder Abwesenheit von H-Atomen lässt sich in einer röntgenographisch ermittelten Struktur, vor allem in Gegenwart von Schweratomen, nicht zuverlässig feststellen und auch die Elementaranalysen zweier Komplexe, deren Summenformeln sich durch lediglich zwei H-Atome unterscheiden, vermögen keinen Aufschluss darüber zu geben, um welchen der beiden Komplexe es sich handelt. Anhand der exakten Masse des Isotops  $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{26}^{92}\text{Mo}_2^{209}\text{Bi}_2$  (ber. 915.97784 u) wurde die Summenformel von **III** (bzw. **III'**) mit einer Abweichung von lediglich einer Millimasse (gef. 915.97679 u) bestätigt.

Das IR-Spektrum (KBr; *vide* 8.B) von **III/III'** ähnelt demjenigen von **7** und wird von den Schwingungen der  $[\text{MeCpMo}]$ -Einheiten dominiert. Die Anwesenheit des  $(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})$ -Liganden hat, z.B. im Vergleich zum IR-Spektrum von **II**, keine Auswirkungen auf das Erscheinungsbild des Spektrums. Dies steht in Einklang mit Angaben aus der Literatur zu Schwingungsspektren verwandter Komplexe mit  $\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4$ -Liganden.<sup>72a</sup>

### Theoretische Analyse der gebogenen Bi–C Bindungen in **III**

Das Vorliegen der Bananenbindungen in **III** war zwar durch das hochaufgelöste Massenspektrum und die Kristallstruktur ausreichend abgesichert, doch sollte durch eine theoretische Analyse ein tieferer Einblick insbesondere in die Natur der Bi–C Bindungen in **III** gegeben werden. Aus diesem Grund wurden von *M. Brandt* quantenchemische Berechnungen zur elektronischen Struktur von **III** unternommen.<sup>80</sup> Auf die Existenz einer Bindung zwischen zwei Atomen kann mit Hilfe der Bader'schen *Atoms in Molecules* Theorie geprüft werden.<sup>81</sup> Eine Bindung äußert sich dabei u.a. durch Anwesenheit bindungskritischer Punkte zwischen den betreffenden Atomen. Auf dem B3LYP Niveau<sup>†</sup> konnte die Kristallstruktur von **III** adäquat reproduziert werden. Die mittlere Abweichung der berechneten Bindungsparameter von den experimentell ermittelten beträgt lediglich 1.55 % für die Bindungslängen und 0.62 % für die Bindungswinkel (*vide* 8.c). Dieses Ergebnis wurde als Basis für eine Rechnung mit dem Programm AIM 2000 verwendet. Bei Untersuchungen zur unsubstituierten Stammverbindung **7** stellte sich heraus, dass die Verwendung von ECPs zu keinen signifikanten Unterschieden gegenüber einer *All-Electron* Betrachtung führt (*vide* 4.1.6). Abbildung 5 zeigt eine Darstellung von **III** wie sie aus DFT/Bader-Rechnungen hervorging.

<sup>†</sup> [LanI2dz; pseudo = LanI2 für C, H], Stuttgart RSC 1997 ECP (Mo), cc-p VDZ-PP (Bi).



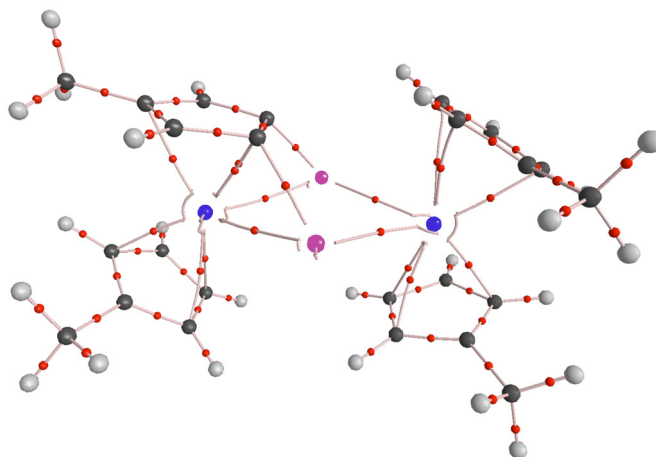


Abbildung 5. Darstellung von **III** mit bindungskritischen Punkten und Bindungspfaden.

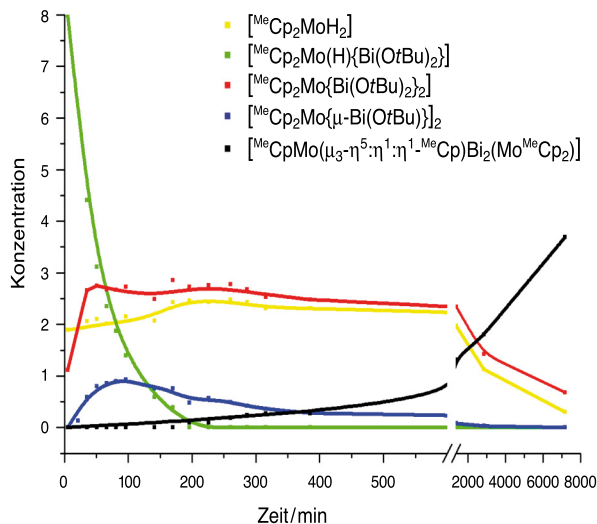
Bindungskritische Punkte zwischen Bi und C untermauern die Existenz entsprechender Bindungen zwischen diesen Atomen. Die hohe Elliptizität an diesen Punkten weist auf nichtlineare Orbitalüberlappungen hin (trotz nahezu linearer Bindungspfade). Auch zeigt sich, dass die mit jeder der Bi–C Bindungen verbundene Elektronendichte merklich in Richtung des Kohlenstoffatoms verschoben ist, so dass jedes der Bi–C Strukturelemente auch als Carbanion aufgefasst werden kann, das durch eine Lewis-Säure ( $\text{Mo}_2\text{Bi}^+$ ) stabilisiert wird.

#### 4.1.4 Mechanistische Untersuchung der Reaktionen im System $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ : Identifikation des Monohydridkomplexes $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$ **v**

Um weitere Einblicke in die Bildungsmechanismen von **II** und **III** zu erhalten, wurde die Reaktion zwischen  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21** und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  **4** im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch verfolgt ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Die relativen Konzentrationsänderungen der verschiedenen Stoffe im Reaktionsgemisch wurden über die Integrale der zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR Resonanzen ermittelt. Diese wurden auf eine unabhängige Resonanz bei 0.29 ppm ( $\delta$  1) kalibriert und sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Das eingebettete Diagramm zeigt die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationsänderungen in einer graphischen Darstellung.

Tabelle 2. Konzentrationsänderungen bei der äquimolaren Reaktion von  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  mit  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ .

$\Delta t^a$	$v^b$	$21^c$	$1^d$	$II^e$	$III/III'^f$
5.00	7.99	1.89	1.12	0.00	0.00
21.00	3.86	1.02	1.37	0.13	0.00
35.00	4.41	2.06	2.66	0.59	0.00
51.00	3.12	2.10	2.75	0.80	0.00
66.00	2.35	2.01	2.68	0.86	0.00
81.00	1.87	2.05	2.67	0.90	0.00
96.00	1.40	2.15	2.73	0.93	0.00
141.00	0.59	2.07	2.49	0.76	0.00
170.00	0.39	2.43	2.86	0.76	0.00
196.00	0.00	2.46	2.73	0.48	0.09
226.00	0.00	2.43	2.76	0.57	0.09
260.00	0.00	2.48	2.78	0.49	0.18
286.00	0.00	2.43	2.68	0.42	0.24
316.00	0.00	2.31	2.53	0.36	0.27
385.00	0.00	2.31	2.48	0.28	0.27
1373.00	0.00	1.97	2.34	0.08	1.32
2848.00	0.00	1.13	1.43	0.03	1.80
7168.00	0.00	0.30	0.68	0.00	3.69



<sup>a</sup> [min]; <sup>b</sup>  $\delta(\text{CH}_3) = 1.73$  ppm; <sup>c</sup>  $\delta(\text{CH}_3) = 1.86$  ppm; <sup>d</sup>  $\delta(\text{CH}_3) = 1.56$  ppm; <sup>e</sup>  $\delta(\text{CH}_3) = 1.75$  ppm. Wert des Integrals wurde zur Berücksichtigung der Inversionssymmetrie in II durch zwei dividiert; <sup>f</sup> Die Summe der CH-Integrale des verbrückenden  $\text{MeCp}$ -Liganden ( $\delta = 6.21$  und  $6.28$  ppm) wurde mit drei multipliziert, um auf 6H zu normieren (dies entspricht dem Integral für zwei Methylgruppen in den übrigen Molekülen).

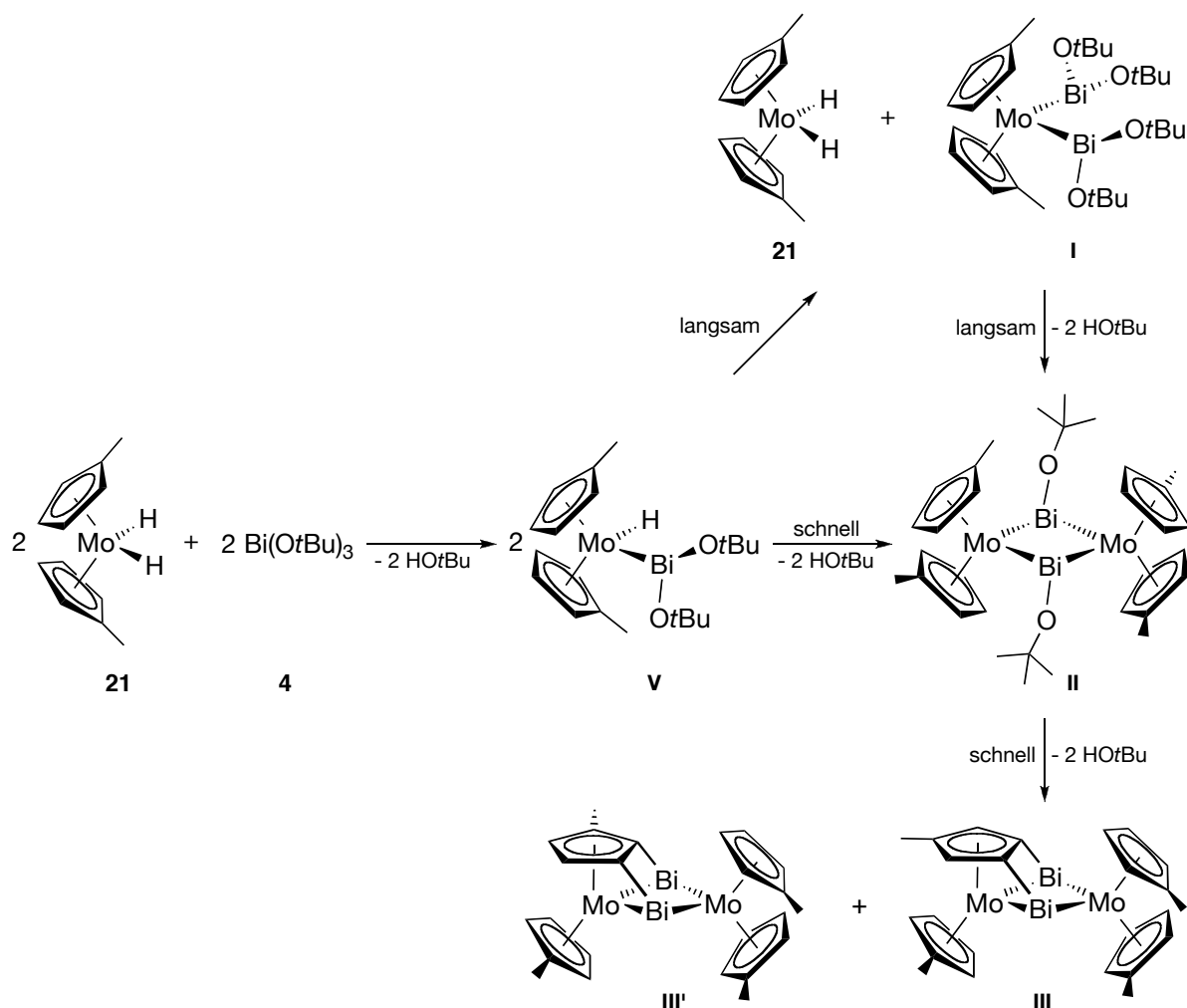
Nach dem Zusammengeben der Reaktanden wird das gesamte  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  sofort verbraucht, und es resultiert eine Mischung aus **21**, **1** und dem neuartigen Monohydridkomplex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$  **v** im Verhältnis 1:1:5.<sup>†</sup> **v** ist die reaktivste Spezies der Mischung; sie zersetzt sich mit einer Halbwertszeit von ca. 15 min über zwei Reaktionswege (Schema 25): Zum einen kondensieren zwei Moleküle von **v** unter Abspaltung von *tert*-Butylalkohol zu **II**, zum anderen werden in einem sehr viel langsameren Prozess aus zwei Molekülen **v** die Metatheseprodukte **21** und **1** gebildet. Ist **v** nur noch in geringen Mengen vorhanden, nimmt auch die Konzentration von **II** schnell ab, da seine Zersetzung zu **III/III'** und *tert*-Butylalkohol viel schneller erfolgt als seine Bildung aus **21** und **1**. Liegt auch **II** nur noch in vernachlässigbaren Konzentrationen vor, ändert sich die Zusammensetzung der Mischung nur noch langsam, und es vergehen mehrere Tage bis die Umwandlung von **21** und **1** zu den Endprodukten **III** und **III'** nahezu vollständig ist (dieser Prozess kann durch Erwärmen beschleunigt werden).

Die Rolle des Monohydrid-Komplexes **v** als zentrale Spezies in Schema 25 ist umso erstaunlicher, als dass bei der analogen  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischen Analyse der Reaktionen im System  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  kein derartiges Intermediat identifiziert werden konnte. Nach Zusammengeben der Reaktanden bildete sich dort sofort der zu **1** analoge Komplex **5**, worauf

<sup>†</sup>  $^1\text{H}$ -NMR Daten (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$  **v**.  $\delta$  [ppm] 4.56 (m, Überlappung von Cp'-Signalen von **1** und **v**), 4.53 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 4.43 (m, Überlappung von Cp'-Signalen von **v** und **21**), 4.17 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 1.73 (s, 6H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}_3$ ), 1.48 (s, 18H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), -11.17 (s, 1H, MoH).

die Kristallisation von **7** und **vi** (*vide* 4.1.5) folgte. Darüber hinaus wurden keine weiteren (löslichen) Intermediate identifiziert.<sup>33,34</sup>

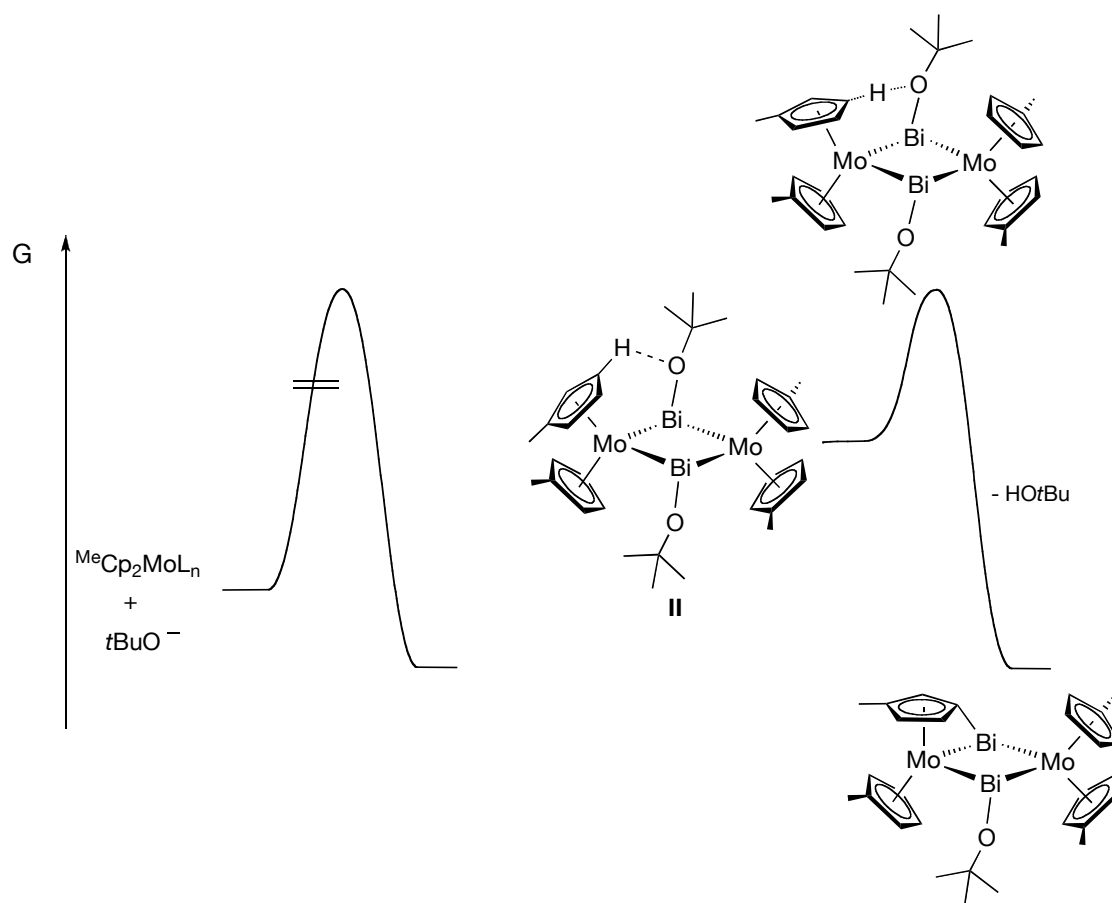
Aufgrund seiner hohen Reaktivität erwies es sich als unmöglich, den Monohydridkomplex **v** zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. **v** sollte aber analog zu den weniger reaktiven Derivaten **viii** und **ix** aufgebaut sein, die nach Änderung des Substitutionsmusters am Bismutatom erhalten werden konnten (*vide* 4.1.8, 4.1.9).



Schema 25. Bildung und Reaktionen des Intermediats **v**.

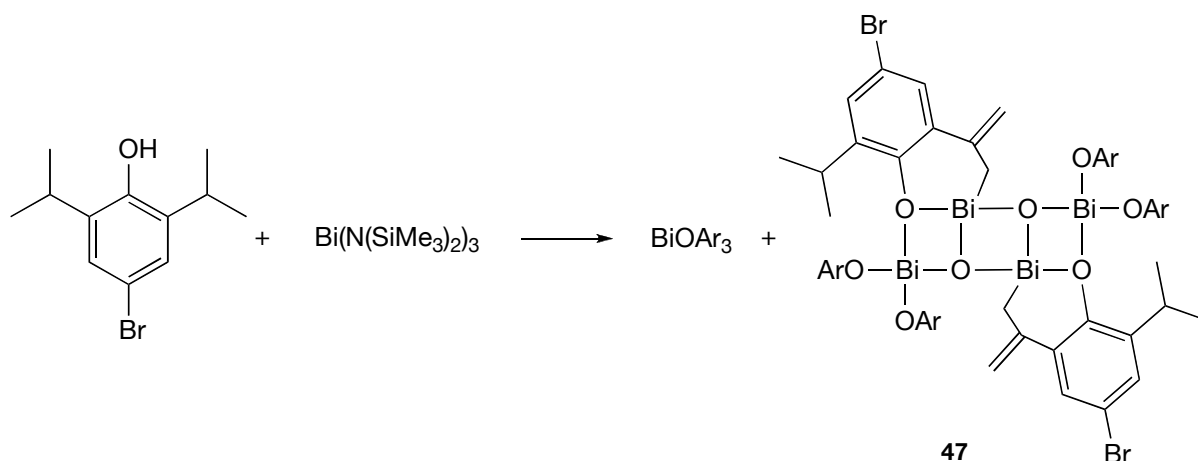
Es verbleibt die Frage, wie die intramolekulare Alkoholeliminierung aus **II**, die zu **III** und seinen Isomeren führt, überhaupt erfolgen kann. Dazu ist der Bruch nichtaktivierter C–H Bindungen erforderlich, die unter normalen Umständen nicht acidic genug sind, um von einem Alkoxid angegriffen werden zu können. Anhand der oben angeführten Beispiele für Komplexe mit intramolekularer Cyclopentadienylidenverbrückung wird jedoch klar, dass unter gegebenen Umständen ein  $^{\text{Cp}}\text{C–H}$  Bindungsbruch möglich ist. Dazu zählen intramolekulare Reaktionen zwischen funktionellen Gruppen, die sich bedingt durch die Struktur der Komplexe in geometrischer Nähe zueinander befinden (*complex induced proximity effects*). Die Mo:Mn und

Fe:Nb Komplexe **32** und **34** sind die Produkte intramolekularer Methaneliminierungen aus  $\text{CpC-H}$  und  $\text{H}_3\text{C-M}$  Funktionen (Schema 21). Im Fall der in Schema 22 gezeigten Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$  zum Ru:Zr Intermediat **A** wird die intramolekulare Deprotonierung des  $\text{CpC-H}$  Atoms durch die weniger basische  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ -Einheit mittels einer agostischen Wechselwirkung zwischen dem ungesättigten Zr-Zentrum und dem Cp-Wasserstoffatom unterstützt. Betrachtet man die Kristallstruktur von **II** genauer (Abbildung 4), so fällt auf, dass sich in sehr geringem Abstand von jedem der alkoxidischen O-Atome ein cyclopentadienyl H-Atom befindet ( $\text{C1H}$  für  $\text{O}'$  und  $\text{C1'H}$  für  $\text{O}$ ; berechnet  $2.161 \text{ \AA}$ ; die entsprechenden  $\text{O}\cdots\text{C}$  Abstände betragen  $3.014 \text{ \AA}$ ), auf welches die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms gerichtet sind. Dies sollte auch für gelöstes **II** bedeuten, dass sich diese oder nach Rotation der Cyclopentadienylringe andere C-H Bindungen im Mittel in direkter Nachbarschaft zu den alkoxidischen O-Atomen befinden, so dass ein bedeutender Anteil der CH-Aktivierungsbarriere bereits durch die Molekülstruktur aufgebracht wird. Dies ermöglicht die vergleichsweise leichte Deprotonierung der C-H Bindungen der  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Ringe durch *tert*-Butanolat Einheiten (*complex induced proximity effects*, Schema 26). Entsprechend tritt bei **I** (zumindest bei Raumtemperatur) keine intramolekulare Alkoholeliminierung ein, obwohl im kristallinen Feststoff auch kurze  $\text{Cp'CH}\cdots\text{OtBu}$  Abstände gefunden werden (berechnet:  $\text{H4}\cdots\text{O2}$   $2.39$ ,  $\text{H3}\cdots\text{O1}$   $2.27 \text{ \AA}$ ). Bedingt durch die weniger starre Geometrie in **I** befinden sich die CH- und Alkoxidgruppen in Lösung allerdings überwiegend in einer zu großen Entfernung, um eine Säure/Base Reaktion eingehen zu können. *Complex induced proximity effects* werden häufig in der stereo- und regioselektiven organischen Synthese genutzt,<sup>82</sup> z.B. bei der *ortho* dirigierte Lithiierung von Methoxybenzol.<sup>83</sup> Für die Bildung von **III** aus **II** ist ein stufenweiser Prozess erforderlich: Nachdem die erste Bi-C Bindungsausbildung erfolgt ist, muss das resultierende Molekül seine Konfiguration am zweiten Bi-Atom invertieren, damit beide Bi-Atome an denselben  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Ring gebunden werden können. Es ist anzunehmen, dass die Konfigurationsumkehr am Bismutatatom über eine *edge inversion* erfolgt, da die Aktivierungsbarriere für die von den homologen Stickstoffverbindungen geläufige *vertex inversion* bekanntlich beim Übergang zu den schwereren Pnikogenen stark ansteigt und bei Raumtemperatur nicht mehr überwunden werden kann. Die Inversionsbarriere für eine *edge inversion* am Bismutzentrum ist unter bestimmten Voraussetzungen (z.B. in Anwesenheit elektronegativer Substituenten) jedoch stark reduziert (*vide* 4.1.6).



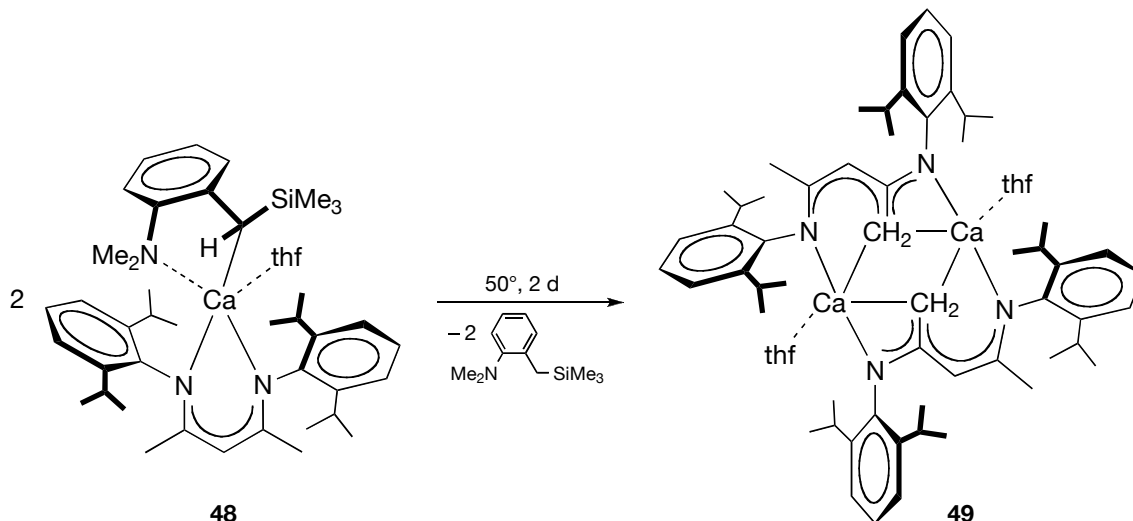
Schema 26. *Complex induced proximity effects* ermöglichen den Bruch der ersten C–H Bindung in II.

Die Reaktionen, die zur Bildung von **7**, **III** und ihrer Isomere geführt haben, sind die ersten Beispiele für intramolekulare C–H Bindungsspaltungen unter Beteiligung bismutgebundener Atome. Dies ist in Anbetracht der Bedeutung, die solchen Reaktionen im Rahmen der mechanistischen Untersuchungen zum Sohio-Prozess zukommt (*vide* 1.1) etwas überraschend. Während der Anfertigung dieser Arbeit fand eine weitere C–H Aktivierung in einer Bismutverbindung Erwähnung in der Literatur: Bei der Synthese von  $\text{Bi}(\text{OAr})_3$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{-4-BrC}_6\text{H}_2$ ) ausgehend von  $\text{ArOH}$  und Bismuttris(bis(trimethylsilyl)amid) wurde der in (Schema 27) gezeigte Bismut-Oxokomplex **47** als Nebenprodukt identifiziert. Die Bildung von **47** involviert den Bruch dreier C–H Bindungen des *o*-Isopropylsubstituenten sowie das Abfangen eines intermediär auftretenden  $(\text{Bi}^{\text{II}}=\text{O})^\bullet$ -Radikals.<sup>84</sup>



Schema 27. Intramolekulare C–H Aktivierung in sterisch überlasteten Bismutverbindungen.

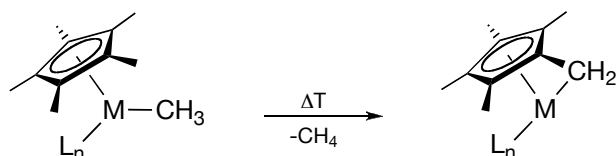
Aus einer intramolekularen C–H Aktivierungsreaktion unter Beteiligung des Hauptgruppenelements Calcium geht der dimere Komplex **49** (Schema 28) hervor. Er ist das Produkt der Deprotonierung einer Methylgruppe des anionischen dipp-nacac Liganden durch die Benzylfunktion im heteroleptischen Calciumkomplex **48** (nacac =  $\beta$ -diketiminat; dipp =  $N,N'$ -Bis(2,6-diisopropylphenyl)). Ein Merkmal von **49** ist die ungewöhnliche Koordination der Calciumzentren durch dianionische Azaallylliganden in  $N, N$ -*trans* Konformation.<sup>85</sup>



Schema 28. Intramolekulare C–H Aktivierung im Calciumkomplex **48**.

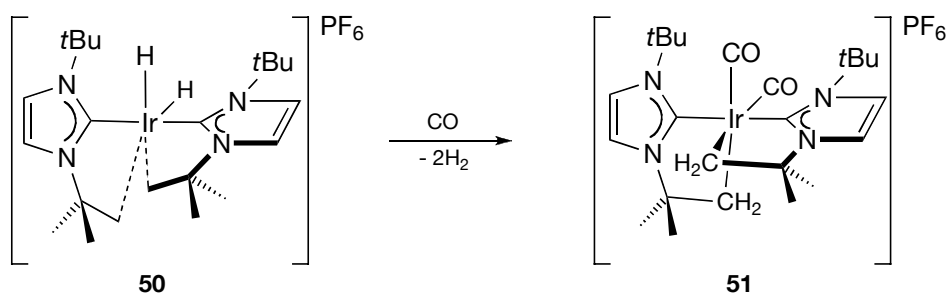
Anders als bei Hauptgruppenelementverbindungen werden in (ungesättigten) organometallischen Übergangsmetallkomplexen recht häufig intramolekulare C–H Aktivierungsprozesse beobachtet. Voraussetzung ist eine günstige geometrische Anordnung der organischen Liganden, so dass auch in diesen Fällen *complex induced proximity effects* eine wichtige Rolle spielen sollten. Die Bildung von *Tuck-in* Komplexen ist wahrscheinlich das am besten erforschte Beispiel der intramolekularen C–H Aktivierung (Schema 29).<sup>86</sup> Derartige Komplexe wurden für Metalle der Gruppen 3<sup>87a,b</sup> (inklusive der Lanthanide), 4<sup>87c-e</sup> und 5<sup>87f</sup> beobachtet und

im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten wurde ebenfalls ein Vertreter dieser Verbindungsklasse mit Molybdän als Zentralatom strukturell charakterisiert (*vide* 4.1.10).



Schema 29. Bildung von *Tuck-in* Komplexen.

Ein aktuelles Beispiel für eine intramolekulare C–H Aktivierung in einem Übergangsmetallkomplex ist die Umwandlung des ungesättigten kationischen Iridium(III)-Komplexes  $[\text{Ir}(\text{ItBu})_2(\text{H})_2](\text{PF}_6)$  **50** ( $\text{ItBu} = N,N'$ -di(*tert*-butyl)imidazol-2-yliden) in **51** (Schema 30). Anhand der Kristallstruktur von **50** kann auf das Vorliegen agostischer Wechselwirkungen zwischen dem Metallzentrum und den nahegelegenen *tert*-Butyl Gruppen geschlossen werden. Aus diesem Grund wurde **50** als Modell für ein Intermediat bei einer C–H Aktivierungsreaktion angesehen. Bei der Reaktion von **50** mit Kohlenmonoxid vollzieht sich der C–H Bruch, und unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff entsteht der Alkylkomplex **51**.<sup>88</sup>



Schema 30. Intramolekulare C–H Aktivierung im ungesättigten Iridiumkomplex **50**.

### Analytische Charakterisierung von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]^+ \text{v}$

Wegen seiner großen Reaktivität konnte **v** nur in Lösung über sein  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; *vide* 8.B) charakterisiert werden. Kennzeichnend für das Protonenspektrum von **v** ist die Resonanz des hydridischen Wasserstoffatoms bei  $-11.17$  ppm. Sie ist im Vergleich zum Methylsubstituierten Molybdocendihydrid **21** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $-8.24$  ppm) oder zum protonierten Molybdocen  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_3]^+$  ( $-6.1$  ppm)<sup>44</sup> stark hochfeldverschoben, was durch die Gegenwart der Mo–Bi Metallbindung bedingt sein könnte. Die stark negativen Verschiebungswerte für H-Atome, die an Übergangsmetalle gebunden sind, wurden auf die Existenz energetisch tiefliegender und am Metall lokalisierter elektronischer Anregungszustände zurückgeführt. Unter dem Einfluss des äußeren Magnetfeldes werden diese dem Grundzustand beigemischt, so dass auf dem Zentralatom ein magnetisches Moment induziert wird, welches abschirmend auf den Hydridligan-

den wirkt.<sup>44</sup> Letzteres ist natürlich umso größer, je stärker die angeregten Zustände besetzt werden, und es ist damit direkt von der elektronischen Struktur des Komplexes abhängig. Substitution eines Hydridoliganden von **21** durch die Bi(OR)<sub>2</sub>-Einheit bewirkt für **v** eine Farbänderung von gelb nach orangerot. Das zweifach Bi(OR)<sub>2</sub>-substituierte **1** ist tiefrot gefärbt. Diese Farbvertiefung ist folglich auf den Einfluss der Bismutliganden auf die elektronische Struktur des Übergangsmetalls zurückzuführen. Es ist also plausibel, anzunehmen, dass der ohnehin schon dominierende paramagnetische Abschirmungsterm  $\sigma_i^{\text{para}}$  beim Übergang von M–H zu M–{Bi(OR)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (n = 1, 2) vergrößert wird und für die beobachtete Hochfeldverschiebung der MoH <sup>1</sup>H-NMR Resonanz verantwortlich ist. Neben der hydridischen Resonanz werden vier nichtäquivalente CH-Gruppen detektiert (4.56, 4.53, 4.43, 4.17 ppm), die das unsymmetrische Substitutionsmuster am Mo-Atom widerspiegeln. Die Methylgruppen der <sup>Me</sup>Cp-Ringe sind chemisch äquivalent und erzeugen nur eine einzige Resonanz bei 1.73 ppm. Ein intensives Singulett bei 1.48 ppm ist auf die Anwesenheit der *tert*-Butanolat Substituenten am Bismutatom zurückzuführen.

#### 4.1.5 Rückkehr zum unsubstituierten Stammsystem:

##### Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ **vi**

Die Reaktion von  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21** und Bi(OtBu)<sub>3</sub> **4** im Molverhältnis 1:1 in Toluol hatte zur Isolierung von **iii** und der Isomere **iii'** und **iv** geführt. Letzteres, mit *bent bonds* zwischen den Bismutatomen und zwei *verschiedenen* <sup>Me</sup>Cp-Ringen, wird spektroskopischen Befunden zu Folge allerdings nur in sehr geringen Anteilen gebildet (*vide* 4.1.3). Dies war zunächst verwunderlich, da im unsubstituierten Stammsystem das entsprechende Isomer **7** scheinbar ausschließlich entsteht.<sup>33,34</sup> Dieser Umstand gab Anlass zu einer erneuten Untersuchung der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  **2** mit **4**, was schließlich sowohl zur strukturellen Charakterisierung des „fehlenden“ Isomers  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  **vi** als auch zu einem vertieften Verständnis seiner Bildung führte.

Die Reaktion zwischen **2** und **4** in Toluol führte über Nacht zur Kristallisation eines schwarzen, unlöslichen Feststoffes.<sup>33,34</sup> Um die Homogenität desselben zu überprüfen wurde ein Pulverröntgenogramm aufgenommen. Dieses ergab auf Basis eines Vergleichs mit einem (ausgehend von der bekannten Kristallstruktur) simulierten Pulverdiffraktogramm von **7**, dass der Feststoff isomerenrein ist (Abbildung 6). Die grüne Linie entspricht dem gemessenen Diffraktogramm, während die rote das simulierte Pulverspektrum von **7** repräsentiert.



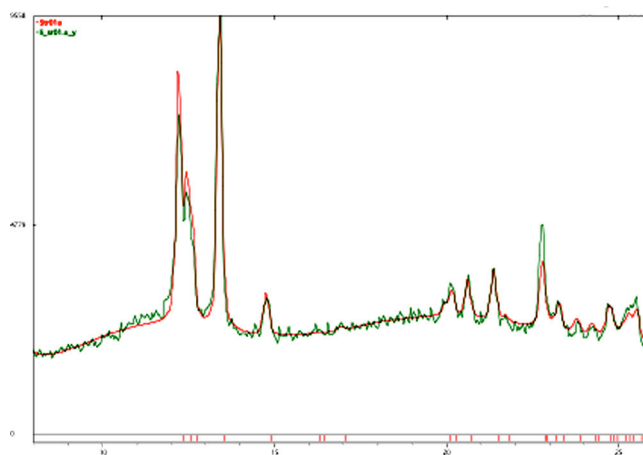


Abbildung 6. Pulverdiffraktogramm (grün) von der ersten kristallinen Fraktion der Reaktion zwischen **2** und **4**. Es liegt reines **7** vor, wie ein Vergleich mit dem simulierten Spektrum (rot) zeigt.

Stehenlassen der Mutterlauge bei Raumtemperatur führte nach einiger Zeit zur Kristallisation einer zweiten Fraktion an schwarzem Feststoff. Eine Röntgenstrukturanalyse an einem dieser Kristalle enthüllte die Struktur von **vi** (*vide infra*, Abbildung 8). Das Pulverdiffraktogramm der zweiten Fraktion zeigte den bekannten Signalsatz von **7** sowie einen zweiten (Verhältnis 1:1), der, wie mit Hilfe der Kristallstruktur gezeigt werden konnte, zu **vi** gehört (Abbildung 7).

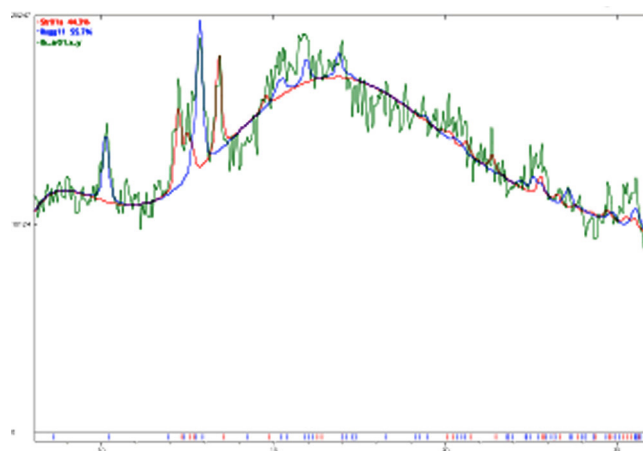
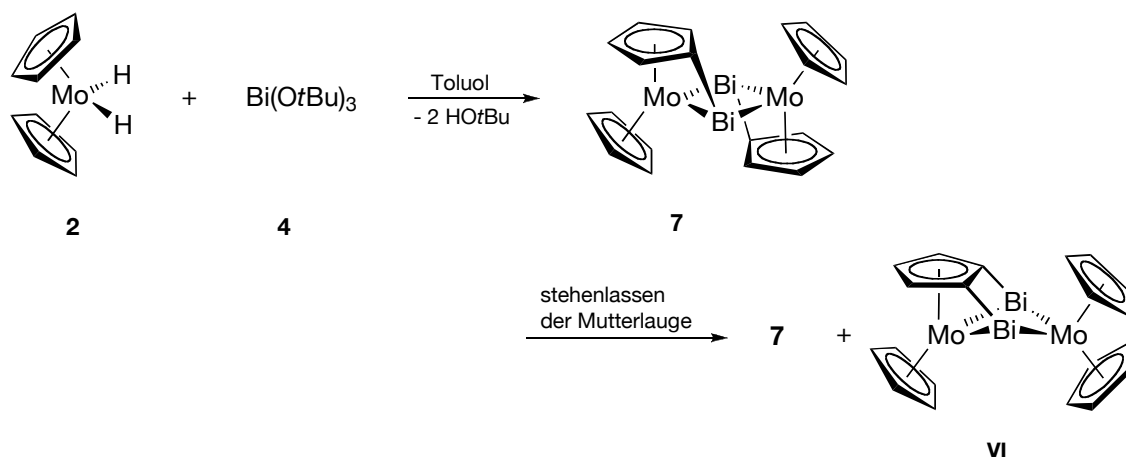


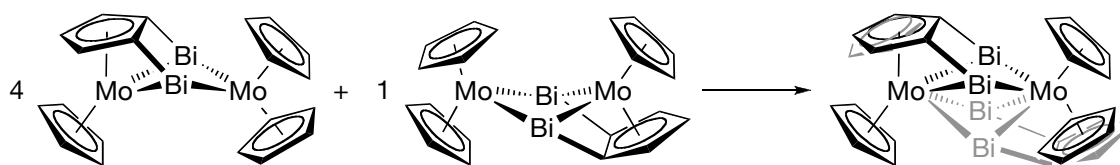
Abbildung 7. Pulverdiffraktogramm der zweiten Kristallfraktion (grün) überlagert mit den simulierten Spektren von **7** (rot) und **vi** (blau). Es liegt eine Mischung der beiden Komponenten vor.

Das Isomer **vi** kristallisiert folglich erst mit einer gewissen Verzögerung bezüglich **7** (Schema 31). Die Ermittlung der Ursache für diese zeitlich versetzte Abscheidung von **7** und **vi** erfolgte im Rahmen einer quantenchemischen Analyse der elektronischen Struktur der beiden Isomere und der Thermodynamik bzw. Kinetik ihrer Bildung (*vide 4.1.6*).



Schema 31. Verzögerte Kristallisation von **vi**.

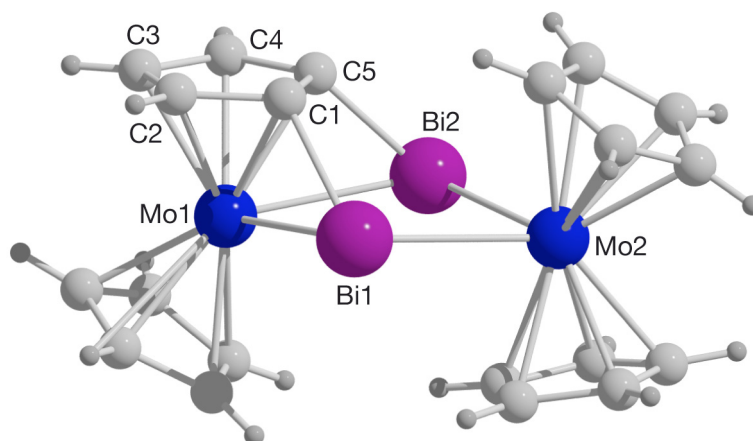
Abbildung 8 zeigt die Molekülstruktur von **vi**. Ähnlich wie bei **7** werden die Bismutatome jeweils in zwei Splitlagen in den Kristall eingebaut, welche im Verhältnis 4:1 besetzt werden (*vide* 8.D). Zudem fällt auf, dass die Schwingungsellipsoide des an den Bi–C Bindungen beteiligten Cyclopentadienylringes größer sind als allgemein üblich. Die Fehlordnung in der Kristallpackung kann darauf zurückgeführt werden, dass zwei unterschiedliche Strukturen von **vi** kristallisieren. Die beiden Strukturen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und werden in zwei verschiedenen Orientierungen in den Kristall eingebaut. Allerdings lassen sie sich durch eine  $C_2$ -Symmetrieoperation annähernd ineinander überführen. Aufgrund dieser strukturellen Verwandtschaft unterscheiden sich die Atomlagen der beiden Moleküle im Kristall bis auf die Bismutpositionen nur geringfügig voneinander. Makroskopisch macht sich die Gegenwart der beiden unterschiedlichen Strukturen im Kristall in der beobachteten Verdopplung der Bismutreflexe und den etwas größeren Ellipsoiden in einem der Cp-Ringe bemerkbar. In Schema 32 wird dieser Überlagerungsprozess noch einmal veranschaulicht.



Schema 32. Aufschlüsselung der Kristallstruktur von **vi** in zwei unterschiedlich stark besetzte und umgekehrt orientierte Splitlagen.

Betrachtet man die Struktur des im Kristall überwiegend vorhandenen Polymorphen von **vi**, fällt sofort die große Verwandtschaft zu **iii** ins Auge. Ein aromatischer  $\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3$  Ligand verbrückt ein Molybdänatom und zwei Bismutatome, die untereinander durch Metallbindungen miteinander verbunden sind. Es sei daran erinnert, dass die Komplexe **iii** und **vi** die ersten Vertreter sind, in denen eine solche Bindungssituation beobachtet wurde. Durch die Anbindung der beiden Bismutatome an denselben Cp-Ring werden sie wie in **iii** etwas (um  $0.27\text{ \AA}$ ) aus der ursprünglich in  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}]_2$  **6** vorhandenen  $\text{Mo}_2\text{Bi}_2$ -Ebene heraus-

gehoben, so dass die vier Metallatome in einer butterflyförmigen Anordnung vorliegen. Der Winkel zwischen den beiden  $\text{MoBi}_2$ -Ebenen beträgt rund  $13^\circ$  und ist damit etwas kleiner als der in **III**. Die beiden Bi–C Bindungen ( $\text{Bi1–C1}$  2.28(2),  $\text{Bi2–C5}$  2.25(2) Å) sind in etwa gleich lang wie die in **III** (2.24(2), 2.26(2) Å), aber kürzer als in **7** (2.288(9) Å). Die räumliche Anordnung der Bismut- und Kohlenstoffatome deutet auf nichtlineare Orbitalüberlappungen und das Vorliegen von Bananenbindungen hin. Um diese zu ermöglichen, richtet sich der verbrückende Cp-Ring annähernd parallel zur Mo–Mo Achse aus. Die übrigen Bindungslängen und -winkel in **VI** sind denen in **III** sehr ähnlich, weshalb an dieser Stelle auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird.



**Abbildung 8.** Molekülstruktur von **VI**. Gezeigt ist der predominante Komplex. Die Struktur- und Bindungsparameter der nahezu identischen Splitlage finden sich im Anhang 8.D. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Mo2–Bi1}$  2.914(2),  $\text{Mo2–Bi2}$  2.897(2),  $\text{Mo1–Bi1}$  2.913(2),  $\text{Mo1–Bi2}$  2.901(2),  $\text{Bi2–C5}$  2.25(2),  $\text{Bi1–C1}$  2.28(2),  $\text{Bi1–Bi2}$  3.530(2),  $\text{C1–C5}$  1.45(2),  $\text{C1–C2}$  1.43(2),  $\text{C2–C3}$  1.43(2),  $\text{C3–C4}$  1.46(2),  $\text{C4–C5}$  1.46(2);  $\text{Bi1–Mo1–Bi2}$  74.76(3),  $\text{Mo2–Bi1–Mo1}$  103.83(3),  $\text{Mo2–Bi1–Mo1}$  104.56,  $\text{Mo2–Bi1–C5}$  49.3(3),  $\text{Mo2–C5–Bi1}$  80.3(4),  $\text{Bi1–C5–C1}$  117(2),  $\text{C2–C1–C5–C4}$   $-1(2)$ ,  $\text{C3–C4–C5–C1}$  3(2).

Es bleibt die Frage nach der Ursache für das ungewöhnliche Kristallisationsverhalten von **7** und **VI** im Cp-Stammsystem, dessen wichtigstes Merkmal die zeitlich verzögerte Entstehung von **VI** ist. Freilich muss, ausgehend von intermediär gebildetem **6**, nach der ersten Alkoholeliminierung eine Konfigurationsumkehr am zweiten Bismutatatom erfolgen, damit beide Bi–C Bindungen zum gleichen Cp-Ring geknüpft werden können. Die Vermutung liegt nahe, dass dies ein wichtiger Grund für die beobachtete Produktverteilung sein könnte, doch waren an dieser Stelle auf experimentellem Weg weitere Erkenntnisse nur sehr schwierig zu erlangen. Nicht zuletzt aus diesem Grund, aber auch, um einen tieferen Einblick in die Natur der gebogenen Bindungen zu erhalten, wurden in Zusammenarbeit mit *G. Schnakenburg* eingehende quantenmechanische DFT-Rechnungen an **VI** und **7** durchgeführt.<sup>89</sup>

#### 4.1.6 Computerunterstützte Chemie:

##### Theoretische Analyse der Bindungsverhältnisse in $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Bi}]_2$ **7** und $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ **vi** sowie der Thermodynamik/Kinetik ihrer Bildung

Die quantenchemischen Rechnungen wurden gleichermaßen für **7** und **vi** durchgeführt, doch sollen an dieser Stelle vorrangig Resultate, die letztere Verbindung betreffen, vorgestellt werden.<sup>90</sup> Als Ausgangspunkt für eine Geometrieoptimierung wurden die experimentell ermittelten Molekülstrukturen von **7** und **vi** eingesetzt. Gradientenkorrigierte DFT-Rechnungen ohne Symmetriebeschränkungen unter Verwendung des B3LYP-Funktional und dem Lanl2dz-Basissatz reproduzierten zuverlässig die beiden Röntgenstrukturen. Um die Qualität der Wellenfunktionen zu verbessern und Pseudopotentialeffekte zu eliminieren, erfolgten im Anschluss daran *single-point* Rechnungen unter Berücksichtigung aller Elektronen (Basissätze: WTBS für Mo, Bi; 6-311G\* für H, C). Die auf diese Weise ermittelten elektronischen Strukturen wurden unter Anwendung verschiedener quantenchemischer Methoden vor allem im Hinblick auf die Natur der gebogenen Bindungen analysiert. Die thermodynamische Produktverteilung bei der Kristallisation konnte ebenso mit ihrer Hilfe rationalisiert werden.

Die Isomere **7** und **vi** haben eine ähnliche Energie, doch ist **vi** geringfügig stabiler als **7** (um ca. 12 kJmol<sup>-1</sup>). Eine Orbitalanalyse zeigt, dass zahlreiche Kohn-Sham Orbitale an den nicht-linearen Bi–C Wechselwirkungen beteiligt sind. Die Mullikan Populationsanalyse ergibt für **vi** eine Überlappungspopulation von 0.384; für das Vorliegen einer recht starken kovalenten Wechselwirkung spricht der hohe Wiberg'sche Bindungsindex (0.86) zwischen den Bi- und C-Atomen. Aus einer NBO-Analyse folgt, dass es sich dabei um 2c-2e-Bindungen zwischen sp<sup>1.91</sup>-hybridisierten C-Atomen und p-Orbitalen des Bismuts handelt, welche stark zum Kohlenstoffatom hin polarisiert sind (Abbildung 9). Die Bi–C Bindung kann somit auch als eine *closed shell* Donor/Akzeptor Wechselwirkung zwischen einem Carbanion und einem kationischen R<sub>2</sub>Bi<sup>+</sup>-Zentrum angesehen werden.

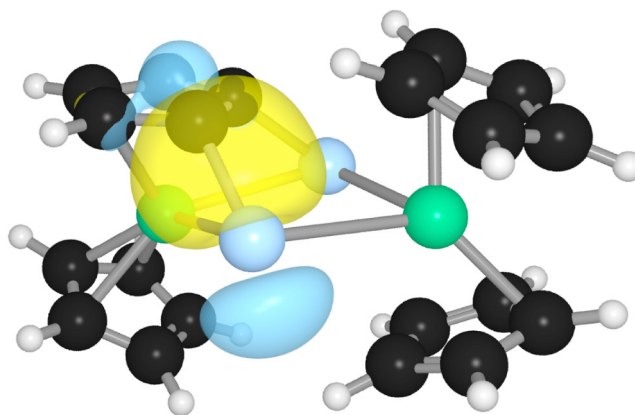


Abbildung 9. Bindungsorbital einer Bi–C Bindung in **vi**.

Die Analyse der Elektronendichteverteilung in **vi** unter Anwendung der Bader'schen *Atoms in Molecules* Theorie führt,<sup>81</sup> ähnlich wie bei **iii** (vide 4.1.3), zur Identifizierung bindungskritischer Punkte zwischen den Bi- und C-Atomen (Abbildung 10). Die hohe Elliptizität (0.14) spiegelt dabei den nichtlinearen Charakter dieser Bindungen wider.

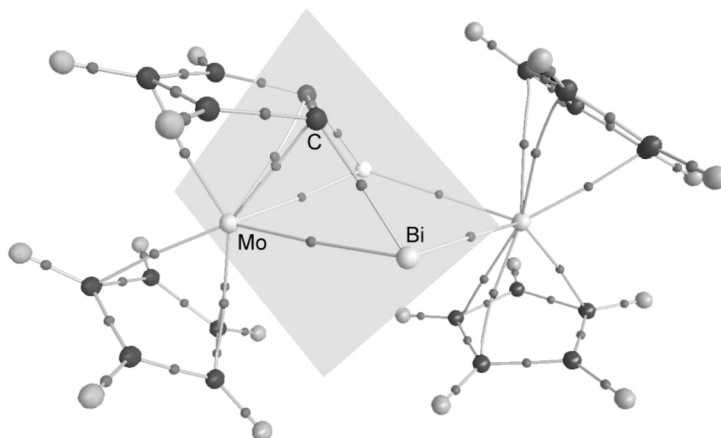


Abbildung 10. Darstellung von **vi** mit bindungskritischen Punkten und Bindungspfaden.

Der gebogene und stark polare Charakter der Bi–C Bindungen wird auch durch die ELF-Funktion (*Electron Localisation Function*) bestätigt: Es wird kein lokales Maximum der Elektronendichte auf der Bi–C Bindungsachse gefunden. Stattdessen erfolgt eine Anhäufung von Elektronendichte außerhalb der Kern-Kern Verbindungsline und zwar unsymmetrisch in Richtung des C-Atoms verschoben (Abbildung 11).

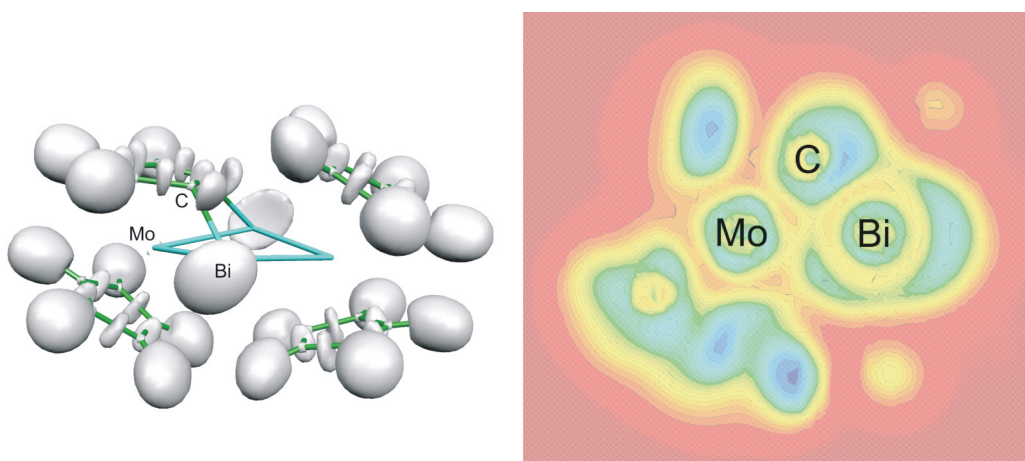
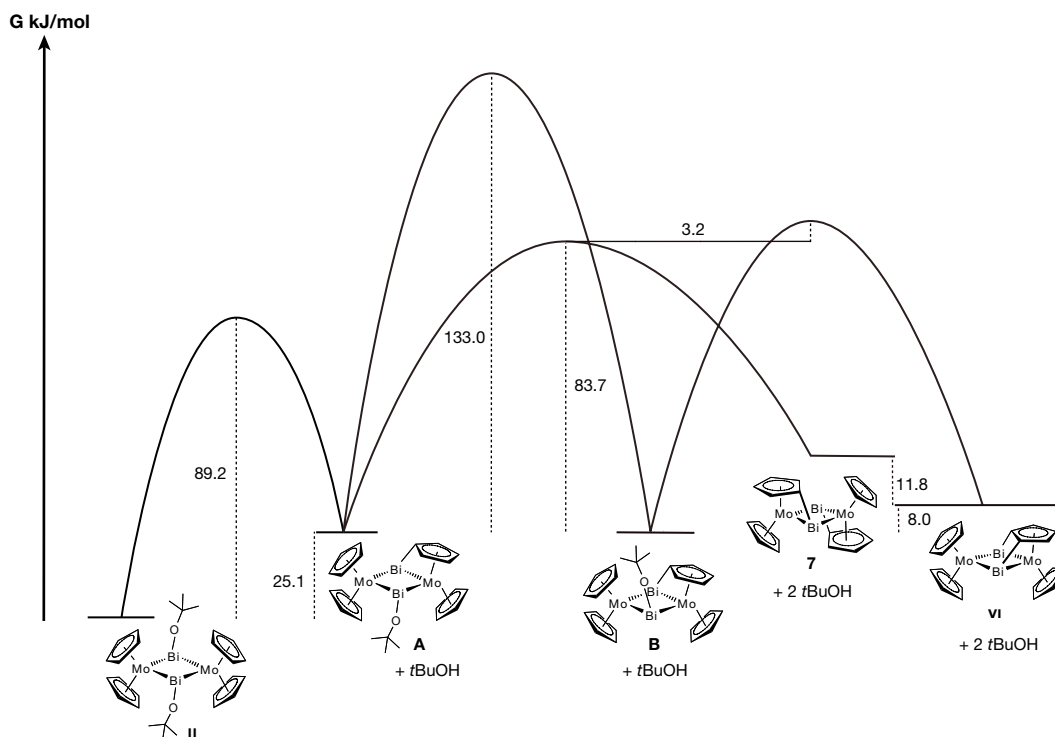


Abbildung 11. Ergebnisse einer Analyse von **vi** mit der ELF (ELF = 0.85).

Um Informationen über thermodynamische Funktionen zu erhalten, wurde die Umwandlung von **6** zu **7** und **vi** mittels *density-fitting* auf dem BP86/LanI2dz Niveau untersucht. Schema 33 zeigt eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse dieser Berechnungen.



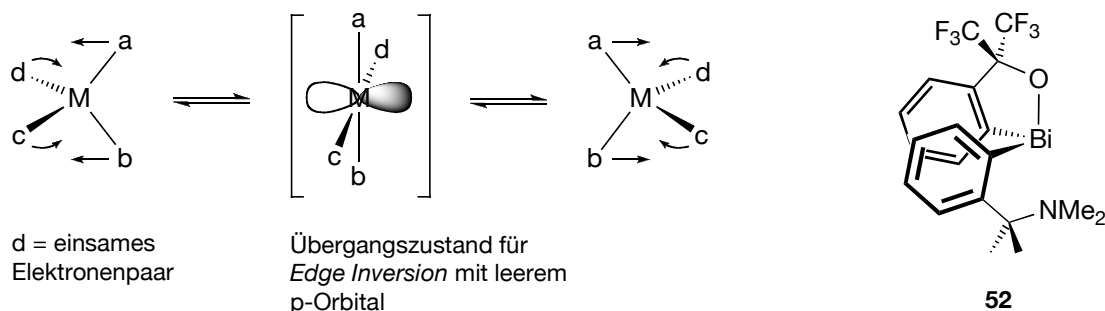
Schema 33. Energetische Betrachtung des Mechanismus der Umwandlung von **6** zu **7** und **6**.  $\Delta G$ -Werte wurden unter Standardbedingungen (298.15 K/atm) berechnet (BP86/Lan12dz).

Die Energiebarriere für die erste Alkoholeliminierung in **6** ist mit 89.2  $\text{kJ mol}^{-1}$  recht gering und kann bei Raumtemperatur leicht überwunden werden. Diese Tatsache beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf den oben erwähnten *complex induced proximity effects*, da unter „normalen“ Umständen für die Deprotonierung eines Cyclopentadienylliganden in Metallkomplexen starke Basen erforderlich sind (z.B.  $n\text{BuLi}$  um Ferrocen zu deprotonieren). Nachdem die erste Alkoholeliminierung zu **A** vollzogen ist, eröffnen sich zwei Reaktionskanäle, die darüber entscheiden, welches der beiden möglichen Endprodukte, **7** oder **6**, entsteht. Der Umwandlung von **A** in das energetisch äquivalente **B** über eine *edge-inversion*<sup>91</sup> (*vide infra*) an der verbleibenden  $[\text{Mo}]_2\text{Bi}(\text{OtBu})$ -Einheit steht eine höhere Aktivierungsbarriere entgegen (133.0  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) als der zweiten Alkoholeliminierung (83.7  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), die zu **7** führt. Somit ist die Bildung von **7** kinetisch begünstigt, was in Einklang mit der Beobachtung steht, dass in der Reaktion zunächst nur **7** gebildet wird (Abbildung 6). Ist eine *edge-inversion* allerdings erst einmal erfolgt, so kann sich **B** über eine ähnlich hohe Aktivierungsbarriere (86.9  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) in das thermodynamisch stabilere **6** umwandeln. Die (leicht) höhere thermodynamische Stabilität von **6** im Vergleich zu **7** (*vide supra*) wurde auch auf dem für diese Untersuchungen verwendeten theoretischen Niveau bestätigt. Alle in Schema 33 gezeigten Umwandlungen können prinzipiell als Gleichgewichte aufgefasst werden, die aufgrund ihrer endergonischen Natur jedoch größtenteils auf Seiten der Edukte liegen sollten. Die ausgeprägte Unlöslichkeit der Endprodukte **7** und **6** sorgt allerdings dafür, dass diese unmittelbar nach ihrer Bildung auskristallisieren und somit dem Gleichgewicht entzogen werden. Die Kristallisation von **7** und **6** stellt somit die wesentliche

Bedingung für die Isolierung der Verbindungen dar, die nach Zusammengeben von  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  gebildet werden. Die ausschließliche Kristallisation von **7** zu Beginn der Reaktion ist rein kinetisch bedingt und beruht auf der relativ hohen Inversionsbarriere für die *edge-inversion* von **A** nach **B**. Je mehr **7** auskristallisiert ist, desto mehr *tert*-Butylalkohol ist jedoch im Reaktionsgemisch vorhanden. Dieser sorgt dann dafür, dass in zunehmendem Maße auch die Rückreaktion von **7** zu **A** abläuft, d.h. die effektive Bildung von **7** verlangsamt sich und die Lebensdauer von **A** erhöht sich. Unter diesen Bedingungen können nun auch signifikante Mengen **B** entstehen, welches aufgrund der höheren Barriere für die Rückreaktion zu **A** recht schnell zum thermodynamischen Produkt **vi** abreagiert. Der Bildung von **vi** kommt also erst zu dem Zeitpunkt eine Bedeutung zu, wenn bereits erhebliche Mengen an **7** und damit auch *tert*-Butanol entstanden sind.

### Edge Inversion

Eine Konfigurationsumkehr an dreifach substituierten Elementen der 5. Hauptgruppe ist im Grunde nichts Ungewöhnliches und vollzieht sich im Fall der Stickstoffverbindungen mit großer Geschwindigkeit (Inversionsbarriere von  $\text{NH}_3$ : 25 kJ/mol).<sup>92</sup> Die Konfigurationsumkehr am N-Atom ist eine so genannte *vertex-inversion*. Sie verläuft über einen trigonal-planaren Übergangszustand, in dem das Zentralatom  $\text{sp}^2$ -hybridisiert ist und das einsame Elektronenpaar sich in einem reinen p-Orbital befindet. Anhand quantenchemischer Rechnungen und experimenteller Befunde lässt sich verallgemeinern, dass die Inversionsbarriere für die Konfigurationsumkehr mit steigender Atommasse der Pnikogene und mit der Anzahl elektronegativer Substituenten in  $\text{PnR}_3$  ( $\text{Pn}$  = Pnikogen) stark anwächst.<sup>92,93</sup> So konnte in bestimmten Fällen die Inversion eingefroren und chirale Verbindungen  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Pn}$  in enantiomerenreiner Form isoliert werden.<sup>94</sup> Andererseits erleichtern die Faktoren, welche eine *vertex-inversion* erschweren, einen alternativen Mechanismus für die Konfigurationsumkehr: In den 80er Jahren wurde von A. J. Arduengo III und D. A. Dixon die *edge-inversion* zunächst anhand von Rechnungen postuliert<sup>91a</sup> und anschließend auch experimentell bestätigt.<sup>91b</sup> Während einer *edge-inversion* an einem  $\text{R}_3\text{Pn}$ -Zentrum wird ein T-förmiger Übergangszustand durchlaufen (Schema 34), wobei aufgrund der Symmetrieänderung ein leeres p-Orbital senkrecht auf der quadratischen Ebene, die durch die drei Liganden und dem einsamen Elektronenpaar aufgespannt wird, steht. Eine elektronische Stabilisierung dieses Orbitals durch Koordination geeigneter Donoren senkt die Energie des Übergangszustandes und begünstigt somit den Inversionsprozess.



Schema 34. Konfigurationsumkehr an einem Zentralatom M über eine *edge-inversion*.

Der Einfluss des Substitutionsmusters, des verwendeten Lösungsmittels und der An- bzw. Abwesenheit zusätzlicher Nukleophile wurde von *K.-ya Akiba et al.* an einer Reihe von Bismutverbindungen wie z.B. **52** untersucht und die jeweiligen Inversionsbarrieren bestimmt.<sup>95</sup>

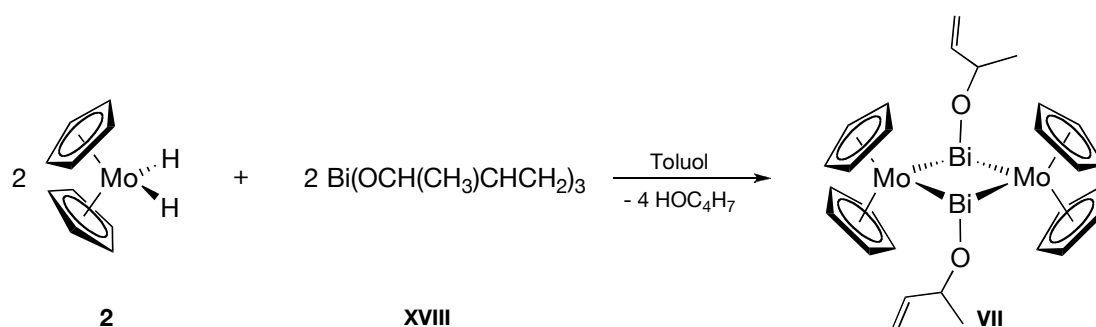
#### 4.1.7 Ein weiterer Mo<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>-Vierring:

##### Synthese von [Cp<sub>2</sub>Mo{Bi(OCH(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>)}]<sub>2</sub> **vii**

Da sich die Synthese von [Cp<sub>2</sub>Mo{μ-Bi(OtBu)}]<sub>2</sub> **6** in präparativem Maßstab trotz zahlreicher Versuche unter variablen Reaktionsbedingungen sehr schwierig gestaltet hatte, dieser Komplex jedoch eine zentrale Rolle als Zwischenstufe bei der Entstehung von **7** und **vi** zukommt, wurde die Darstellung eines Derivates angestrebt, welches sich von **6** im Alkoxidliganden am Bismutatatom unterscheiden sollte. Mit Blick auf Komplexe, die als Modellverbindungen für Reaktionsintermediate beim *SOHIO*-Verfahren gelten können, war in diesem Zusammenhang ein zu **6** analoger Komplex mit allylischem Alkoxidrest von besonderem Interesse. Daher wurde das zu diesem Zweck neu synthetisierte Bismutalkoxid Bi(OCH(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**xviii**, *vide* 4.3.4) mit Molybdocendihydrid im Molverhältnis 1:1 in Toluol zur Reaktion gebracht. Nach Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten bildete sich eine rötlich gefärbte Lösung. Im Gegensatz zu den Synthesen von **6** und **ii** erfolgte ein Farbumschlag nach schwarz erst nach längerer Zeit (ca. eine Stunde), ein Umstand, der auch schon bei der Reaktion zwischen [MeCp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] und Bi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zu **E1** aufgefallen war (*vide* 4.1.2). Nichtsdestotrotz kristallisierte über Nacht ein schwarzer Feststoff in Form sehr feiner Nadeln aus (Schema 35). Dass es sich dabei um den gewünschten vierkernigen Komplex [Cp<sub>2</sub>Mo{Bi(OCH(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>)}]<sub>2</sub> **vii** in analysenreiner Form handelte, wurde durch IR-Spektroskopie (Anwesenheit der OCH(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub> Gruppierung) und einer korrekten Elementaranalyse sichergestellt. Ähnlich wie die verwandten Komplexe im Cp-Stammsystem zeichnet sich **vii** durch eine ausgeprägte Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln aus, so dass eine NMR-spektroskopische Analyse nicht durchgeführt werden konnte. Aufgrund der geringen Dimensionen der



schwarzen Kristalle war es gleichermaßen nicht möglich die Molekülstruktur röntgenographisch zu bestimmen.



Schema 35. Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)\}_2]_2$  VII.

Bei der in Schema 35 gezeigten Reaktion wäre auch die Bildung von **7** oder **vi** denkbar gewesen, und es ist etwas verwunderlich, dass in diesem Fall der alkoxidische Komplex auskristallisiert und keine (dritte und vierte) Alkoholeliminierung mit einhergehender Knüpfung von  $\text{Bi}-\text{C}^{\text{Cp}}$  Bindungen erfolgt, wie es bei den *tert*-Butyl Derivaten der Fall ist. Dieser auffällige Reaktivitätsunterschied könnte mit der unterschiedlichen Basizität der Alkoholatreste zusammenhängen: Aufgrund der geringeren Basenstärke des allylischen, sekundären Alkoxidliganden ist die C–H Aktivierungsbarriere für eine Alkoholeliminierung im Fall von VII trotz der vermutlich auch hier wirkenden *complex induced proximity effects* höher als für II (Schema 26), so dass VII aufgrund seiner ausgeprägten Unlöslichkeit auskristallisiert bevor es sich zu **7** oder **vi** umwandeln kann.

#### Analytische Charakterisierung von $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)\}_2]_2$ VII

VII konnte durch sein IR-Spektrum in Kombination mit einer korrekten Elementaranalyse eindeutig charakterisiert werden. Das IR-Spektrum (KBr; Abbildung 12) zeigt Absorptionen zwischen  $2858$  und  $2953 \text{ cm}^{-1}$ , die auf aliphatische C–H Schwingungen zurückgeführt werden können. Dies belegt die Anwesenheit der alkoxidischen Gruppen in VII. Darüber hinaus deuten Banden um  $1700 \text{ cm}^{-1}$  auf die Anwesenheit der olefinischen Doppelbindung. Die übrigen zum Teil sehr intensiven Banden in den Bereichen  $1420 - 1359$ ,  $1147 - 988$  und  $915 - 696 \text{ cm}^{-1}$  lassen sich im Sinne eines gemeinsamen Vorliegens von  $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$  und Cp-Gruppen in VII interpretieren. Eine genauere Zuordnung verbietet sich jedoch wegen der Überlappung der zugehörigen Schwingungsbanden. Dies verdeutlicht der Vergleich mit den IR-Spektren von  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$ , **7** und  $\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3$ .

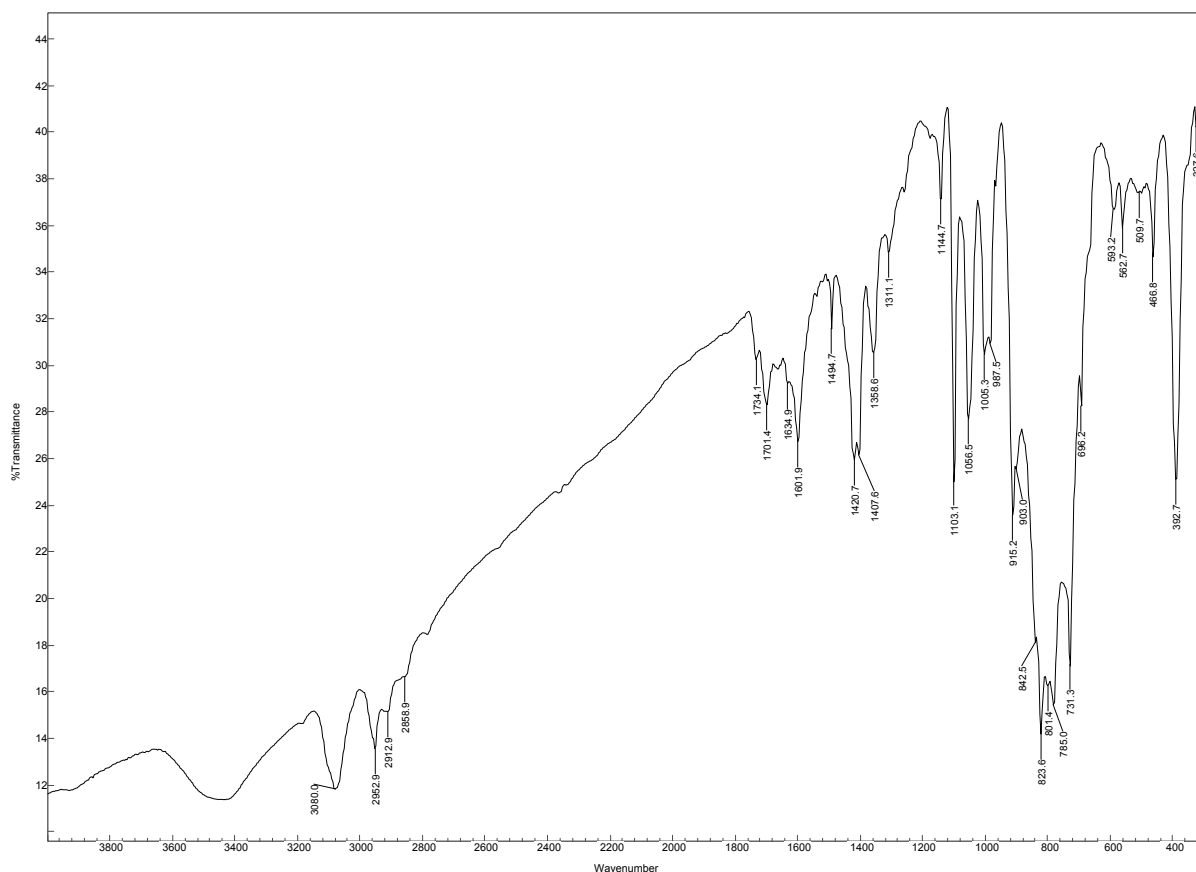
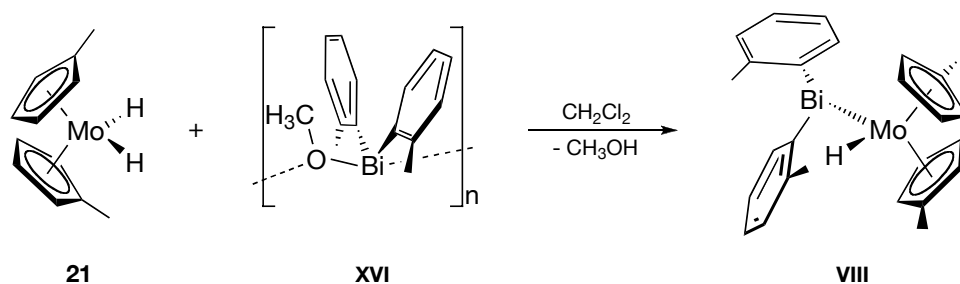


Abbildung 12. IR-Spektrum (KBr) der schwarzen Kristalle aus der Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  und  $\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3$ .

#### 4.1.8 Ein neuartiges Molybdocenmonohydrid: Synthese von $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}] \text{vIII}$

Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21** und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  **4** im Verhältnis 1:1 wurde der Komplex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$  **v** als wichtiges Zwischenprodukt für die Bildung von **II** und damit auch **III/III'** nachgewiesen (*vide* 4.1.4). **v** erwies sich als sehr reaktiv und bildete in einer schnellen Autokondensationsreaktion **II** und *tert*-Butanol. Aus diesem Grund war die Isolierung von **v** in präparativem Maßstab erfolglos geblieben, und der in Schema 25 gezeigte Vorschlag für seine molekulare Konstitution gründet sich allein auf  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischen Daten. Es erschien demnach erstrebenswert, die Synthese und Charakterisierung eines weniger reaktiven Derivates von **v** zu verfolgen, um anhand seiner analytischen Daten die für **v** angenommene Konstitution zu verifizieren. Ursache für die inhärente Unbeständigkeit von **v** ist das gleichzeitige Vorhandensein eines hydridischen Wasserstoffatoms am Molybdän- und der *tert*-Butanolatgruppen am Bismutatatom. Um eine Autokondensation zu vermeiden, musste folglich das Substitutionsmuster am Bismutatatom verändert werden, und dies sollte durch Austausch der *tert*-Butylatgruppen durch Arylsubstituenten bewerkstelligt werden. Um durch eine analoge Reaktionsführung, d.h. Umsetzung eines Molybdocendihydrids mit einem

Bismutalkoxid, zur Zielverbindung zu gelangen, war der Einsatz eines Diorganobismutalkoxids  $\text{Ar}_2\text{BiOR}$  als Ausgangsstoff erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine elegante Synthese für das Alkoxid  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OMe})]_n$  **xvi** entwickelt werden (*vide* 4.3.1), welches in der Reaktion mit **21** tatsächlich unter Eliminierung von Methanol zum Molybdocenmonohydridkomplex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(o\text{-Tol})_2\}]$  **viii** reagiert (Schema 36).



Schema 36. Synthese von **viii** durch Kondensation des Molybdocendihydrids **21** mit dem Bismutalkoxid **xvi**.

Vermischen zweier äquimolarer Lösungen von **21** und **xvi** in Dichlormethan führt augenblicklich zur Bildung einer roten Lösung. Aus Hexan können bei  $0^\circ\text{C}$  wohlgeformte rote Einkristalle erhalten werden. Abbildung 13 zeigt die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **viii**. An dieser Stelle ist anzumerken, dass auch eine Reaktion von **21** mit *zwei* Äquivalenten **xvi** unter Bildung von **viii** verlief und überschüssiges **xvi** wieder aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnte. Es erwies sich zudem als unmöglich, das hydridische H-Atom in **viii** z.B. mit  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  abzuspalten. Im Vergleich zu **v** erweist sich **viii** somit als außergewöhnlich unreaktiv. Bei ersterem dürften demnach die elektronegativen OtBu-Substituenten am Bismutatom für die beobachtete Reaktivität des Hydridoliganden mitverantwortlich sein.

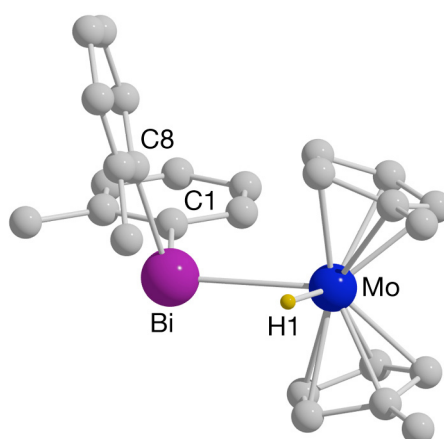


Abbildung 13. Molekülstruktur von **viii**. Bis auf das hydridische H-Atom wurden alle Wasserstoffatome einer besseren Übersicht wegen weggelassen. Das hydridische H-Atom wurde beim Lösungsvorgang lokalisiert und frei verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo–Bi 2.8976(3), Mo–H1 1.56(5), Bi–C1 2.279(3), Bi–C8 2.292(3); H1–Mo–Bi 72(2), C1–Bi–C8 94.8(2), C1–Bi–Mo 103.14(6), C8–Bi–Mo 102.03(7).

Wie in 4.2.9 noch detailliert beschrieben werden wird, entsteht **viii** auch in der Reaktion zwischen **21** und dem Bismut(III)molybdat  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$  **xiii**. Für eine Darstellung von **viii** in präparativem Maßstab ist jedoch auf jeden Fall die hier beschriebene Synthese anzuwenden.

### Analytische Charakterisierung von $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)}\{\text{Bi}(o\text{-Tol})_2\}]$ **viii**

Die Moleküle nehmen im Kristall die für disubstituierte Molybdocene  $[\text{Cp}_2\text{MoL}_2]$  übliche Struktur mit gewinkelten Cyclopentadienylliganden ein. Der Cp-Kippwinkel beträgt  $145^\circ$  und ist damit fast gleich groß wie der in  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  **2** ( $146^\circ$ ; Neutronenbeugung)<sup>51</sup> oder **1** ( $143^\circ$ ), aber etwas kleiner als die in  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21** gemessenen  $150^\circ$ .<sup>96</sup> Die Geometrie am Bismutatatom ist gleichermaßen nicht ungewöhnlich und kann als pyramidal angesehen werden, mit spitzen Bindungswinkeln wie sie für schwere Hauptgruppenelemente in der Regel beobachtet werden (beispielsweise auch in **1**). Die Mo–Bi Bindung ist  $2.8976(3)$  Å lang und damit vergleichbar mit analogen Bindungen in den bisher strukturell charakterisierten Komplexen, in denen Bismut- atome an ein oder zwei Molybdocenfragmente gebunden sind. Die bisher beobachteten  $\text{R}^i\text{Cp}_2\text{Mo–Bi}$  Bindungslängen reichen von  $2.788(2)$  Å in  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2\}]$  **1** bis  $2.966(2)$  Å in  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}]_2$  **6**. Die Mo–H Bindung ist mit  $1.56(5)$  Å im Vergleich zu **2** ( $1.685(3)$  Å; Neutronenbeugung),<sup>51</sup> **21** ( $1.63(3)$  Å)<sup>96</sup> oder  $[\text{Cp}^*_2\text{MoH}_2]$  **53** ( $1.61(4)$ ,  $1.64(4)$  Å)<sup>97</sup> recht kurz. Auch in den zu **viii** homologen Komplexen  $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  ( $1.71(9)$  Å)<sup>98</sup> und  $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}(\text{PPh}_3)]\text{I}$  ( $1.74(8)$  Å)<sup>99</sup> sind diese Bindungen länger. Leider sind keine entsprechenden Arsen- oder Antimonkomplexe literaturbekannt, so dass ein Vergleich mit den zuletzt genannten eher speziellen Komplexen angestellt werden muss. In den Molybdocen-Monohydridkomplexen  $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}\{\text{SiH}_2(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\}]$  **54**<sup>100</sup> ( $1.58(6)$  Å) und  $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}(\text{SnMe}_3)]$  **55**<sup>101</sup> ( $1.60(5)$  und  $1.51(6)$  Å in zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle) werden ähnlich kurze Mo–H Abstände wie in **viii** gefunden. Der H–Mo–Bi Winkel ist in **viii** etwas kleiner ( $72(2)^\circ$ ) als der entsprechende Winkel in **1** ( $75.27(3)^\circ$ ), wo zwei  $\text{BiR}_2$ -Einheiten an das Molybdocenfragment gebunden sind. In den Komplexen **54** ( $76(2)^\circ$ ), **55** ( $67.5$ ,  $69.5^\circ$ ) und dem elektronenreichen Dihydrid **53** ( $70(2)^\circ$ ) sind die Winkel, die die äquatorialen Ligandatome mit dem Molybdänatom bilden, ähnlich groß wie in **vii**, doch ist es etwas überraschend festzustellen, dass die H–Mo–H Winkel in den Dihydriden **2** ( $75.5(3)$ ; Neutronenbeugung) und **21** ( $76.74(9)^\circ$ ) größer sind als der H–Mo–Bi Winkel in **viii**.

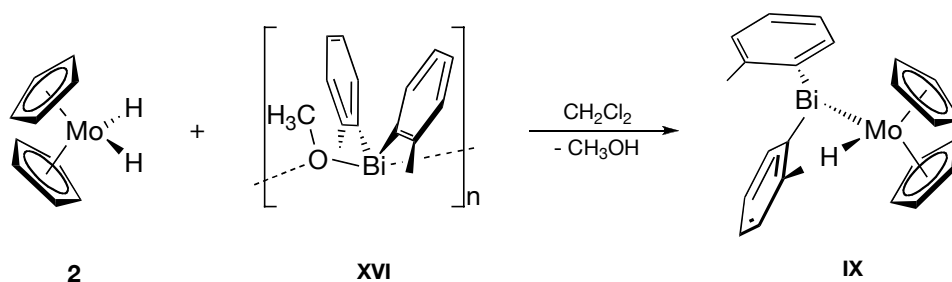
Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von **viii** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; vide 8.B) zeigt Signalgruppen für die *o*-Tolylsubstituenten am Bismutatatom sowie die  $\text{MeCp}$ -Liganden des Molybdänatoms. Charakteristisch für **viii** ist die Resonanz des hydridischen H-Atoms bei  $-9.10$  ppm. Sie erscheint im Vergleich zum Dihydrid **21** ( $-8.24$  ppm) bei höherem Feld, doch fällt die Signalverschiebung durch die Substitution eines H-Liganden in **21** durch eine  $(o\text{-Tol})_2\text{Bi}$  Gruppe weniger stark aus als für  $\text{Bi}(\text{OtBu})_2$  in **v** ( $-11.17$  ppm). Die Signale für die *o*-Tolyl CH-Protonen liegen zwischen  $6.99$  und  $7.91$  ppm. Wie ein Vergleich mit dem unsubstituierte Bismutin  $(o\text{-Tol})_3\text{Bi}$  ( $6.91$  –  $7.88$  ppm) zeigt, hat der Ersatz

eines *o*-Tolylsubstituenten durch  $^{\text{Me}}\text{Cp}_2\text{MoH}$  keine merklichen Konsequenzen für die Lage dieser Resonanzen. Wegen der unsymmetrischen Koordinationssphäre des Molybdänatoms sind die  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Ringe in **viii** chemisch inäquivalent. Während in **v** vier Resonanzen für die *CH*-Protonen detektiert werden, überlappen im Spektrum von **viii** die Signale zweier *CH*-Gruppen und es werden lediglich drei Multipletts beobachtet (vgl. auch  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **viii** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , *vide* 8.B). Für die Methylgruppen der beiden  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Ringe wird analog zu **v** nur eine Resonanz detektiert (1.64 ppm).

Im IR-Spektrum (KBr; *vide* 8.B) erscheint unter anderem bei  $1813\text{ cm}^{-1}$  eine recht schwache breite Bande für die Mo–H Schwingung. Letztere absorbiert damit bei etwas geringerer Energie als die in **21** ( $1847\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.1.9 Synthese von $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}\{\text{Bi(o-Tol)}_2\}]$ **ix**

Der zu **viii** analoge Molybdocenmonohydrid-Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}\{\text{Bi(o-Tol)}_2\}]$  **ix** konnte ebenfalls synthetisiert werden (Schema 37). Da es bei der  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischen Analyse der Reaktion zwischen  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  **2** und  $\text{Bi(OtBu)}_3$  keinerlei Hinweise gab, die auf die intermediäre Bildung einer zu **v** analogen hydridischen Mo/Bi-Spezies deuteten, bestand ein gewisses Interesse daran nachzuweisen, dass derartige Spezies prinzipiell auch mit unsubstituierten Cp-Liganden zugänglich sind. **ix** wurde ähnlich wie **viii** durch Reaktion **2** und **xvi** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dargestellt und kristallisierte beim Stehenlassen einer gesättigten Lösung in Hexan in Form roter Quader bereits bei Raumtemperatur aus.

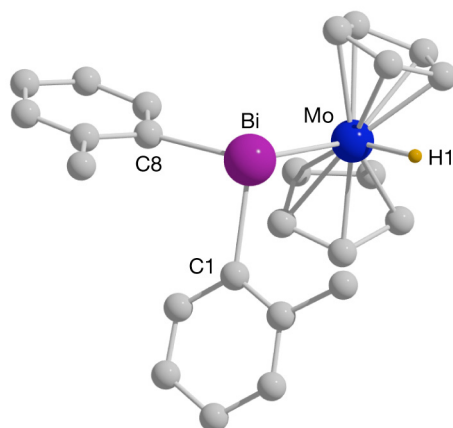


Schema 37. Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}\{\text{Bi(o-Tol)}_2\}]$  **ix**.

#### Analytische Charakterisierung von $[\text{Cp}_2\text{Mo(H)}\{\text{Bi(o-Tol)}_2\}]$ **ix**

Abbildung 14 zeigt die Molekülstruktur von **ix**. Aufgrund seiner großen Ähnlichkeit zu **viii** soll an dieser Stelle auf die detaillierte Beschreibung seiner Struktur verzichtet werden. Im Gegensatz zu **viii** konnte das hydridische H-Atom in **ix** zwar lokalisiert aber nicht frei verfeinert werden. Zudem musste es in zwei halb besetzte Atomlagen aufgespalten werden. Die in der

Legende von **Abbildung 14** angegebenen Bindungsparameter des hydridischen H-Atoms beziehen sich folglich auf eine dieser beiden H-Atomlagen.



**Abbildung 14.** Molekülstruktur von **1x**. Bis auf das hydridische H-Atom wurden alle Wasserstoffatome im Dienste einer besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Es ist nur eine der beiden halb besetzten H-Atomlagen gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo–Bi 2.8878(9), Mo–H1 1.68(2), Bi–C1 2.279(8), Bi–C8 2.27(2); C1–Bi–C8 96.6(3), C1–Bi–Mo 103.4(2), C8–Bi–Mo 105.1(2), Bi–Mo–H1 90.2(5), H1–Mo–H2 166(2) (H2 ist die zweite, nicht abgebildete hydridische Atomlage).

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **1x** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; *vide 8.B*) erscheint die hydridische Resonanz bei  $-9.40$  ppm. In **viii** wird (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) für dieses H-Atom eine chemische Verschiebung von  $-9.31$  ppm gemessen. Damit hat die Methylgruppe des  $^{\text{Me}}\text{Cp}$ -Ringes in **viii** keinen nennenswerten Einfluss auf die Lage der hydridischen Resonanz. Ferner existieren zwei Singulets bei  $2.42$  und  $4.57$  ppm, bei denen es sich um die Resonanzen der Toly- $\text{CH}_3$  Gruppen und der Cp-Ringe handelt. Die aromatischen Protonen der *o*-Tolylsubstituenten am Bi-Atom erzeugen bei  $7.53$ ,  $7.15$  und  $6.90$  ppm drei Multipletts mit einem Intensitätsverhältnis von  $2:4:2$ .

Das IR-Spektrum von **1x** (KBr; *vide 8.B*) wird ähnlich wie bei **viii** von den Absorptionsbanden der Cp- und *o*-Tolyl liganden dominiert. Für die Mo–H Schwingung wird eine breite wenig intensive Bande bei  $1836\text{ cm}^{-1}$  registriert. Sie absorbiert damit bei höherer Energie als die in **viii** ( $1813\text{ cm}^{-1}$ ) aber im Vergleich zum Dihydrid **2** (Nujol:  $1847\text{ cm}^{-1}$ ) erfolgt analog zu **viii** eine Verschiebung der Bande zu niedrigerer Energie.

#### 4.1.10 Bildung eines Tuck-in Komplexes:

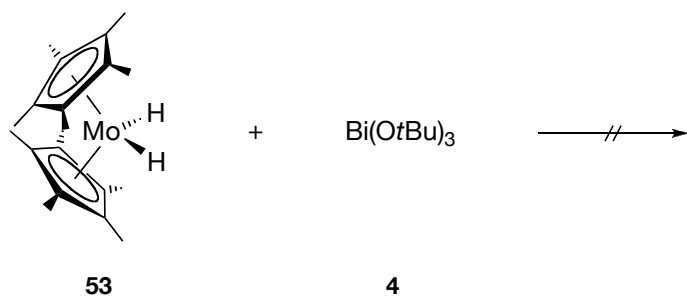
##### Strukturelle Charakterisierung von $[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}] \text{ x}$

Die Reaktionen von  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21** und  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  **2** mit  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  hatten u.a. zu der Bildung der Komplexe **iii** und **vi** geführt. Diese sind durch die Anwesenheit von Bananenbindungen, jeweils zwischen Bismutatomen und Cyclopentadienylringen, gekennzeichnet, deren Ausbildung eine vorherige intramolekulare C–H Aktivierung voraussetzt. In diesem Zusammenhang

waren die Auswirkungen, die eine Verwendung des permethylierten Molybdocendihydrides  $[\text{Cp}^*_2\text{MoH}_2]$  **53** auf die Produkte einer analogen Reaktion haben würde, von großem Interesse.

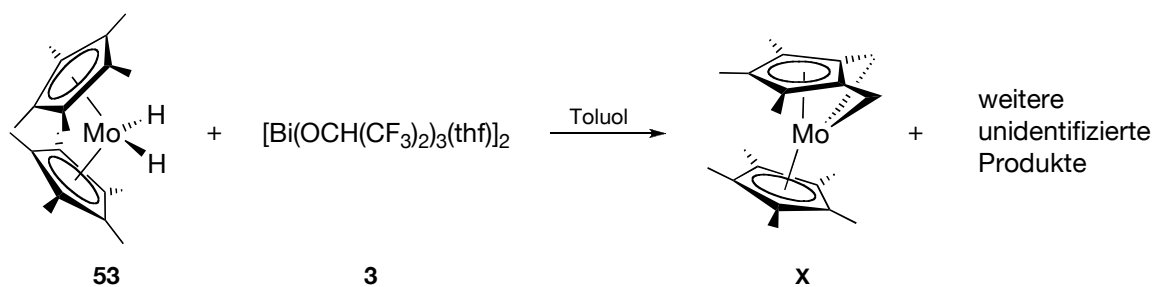
Über die Darstellung von **53** berichtete *J. L. Thomas* schon früh,<sup>102</sup> doch wurde die an dieser Stelle angegebene Synthese wegen ihrer schlechten Reproduzierbarkeit in der Literatur stark angezweifelt.<sup>103,97</sup> 1991 erhielten *F. G. N. Cloke et al.* **53** durch Cokondensation von Molybdän mit Pentamethylcyclopentadien bei 77 K und nachfolgende Protonierung.<sup>103</sup> Eine allgemein anwendbare präparative Syntheseroute zu **53** wurde dagegen erst kürzlich von *G. Parkin et al.* veröffentlicht.<sup>97</sup> Das Dihydrid wird ausgehend vom schwerlöslichen  $[\text{Cp}^*_2\text{MoCl}_2]$  synthetisiert, welches sich gut isolieren lässt und durch Reaktion mit  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  in **53** überführt werden kann.

In Anlehnung an die Synthese von **III** wurden äquimolare Mengen **53** und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zur Reaktion gebracht und der Reaktionsverlauf  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch verfolgt. Überraschenderweise konnte jedoch keinerlei Reaktion zwischen den beiden Substanzen festgestellt werden, d.h. die Signale der Edukte lagen auch nach einigen Tagen unverändert nebeneinander vor. Durch Erwärmung auf  $60^\circ\text{C}$  konnte ebenfalls keine Reaktion induziert werden, und es ist anzunehmen, dass **53** und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  aus sterischen Gründen nicht miteinander reagieren (Schema 38).



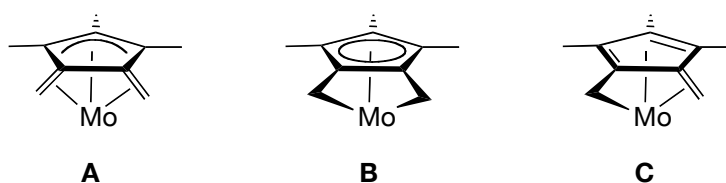
Schema 38. Mangelnde Reaktivität von  $[\text{Cp}^*_2\text{MoH}_2]$  bezüglich  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$ .

Um den sterischen Anspruch des Bismutalkoxides etwas zu reduzieren, wurde in einem zweiten Versuch  $[\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{thf})_2]$  **3** eingesetzt, welches bereits für die Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2\}_2]$  **1** verwendet worden war (*vide* 3.1).<sup>32</sup> Zugabe von Toluol zu einer Mischung aus **53** und einem Äquivalent **3** (d.h.  $\text{Mo}:\text{Bi} = 1:2$ ) führt sofort zum Eintreten einer Reaktion und zur Bildung eines dunkel gefärbten Reaktionsgemisches. Dieses wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und das Lösungsmittel daraufhin im Vakuum entfernt. Das resultierende Öl wurde mit Ether extrahiert und die violett gefärbte Etherlösung auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dadurch entstanden orangefarbene Kristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Es stellte sich heraus, dass der doppelte *Tuck-in* Komplex  $[\text{Cp}^*\{\eta^5:\eta^1:\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}] \mathbf{x}$  auskristallisiert war (Schema 39).



Schema 39. Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{MoH}_2]$  mit  $[\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{thf})]_2$  unter Bildung des *Tuck-in* Komplexes **x**.

**x** fand in der Vergangenheit bereits als Photolyseprodukt von **53** Erwähnung, es wurde allerdings nur anhand seines  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums charakterisiert.<sup>103</sup> Dreistündige Photolyse von **53** mit einer 500 W Mitteldruckquecksilberdampflampe hatte den einfachen *Tuck-in* Komplex  $[\text{Cp}^*(\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2))\text{MoH}]$  erzeugt, welcher alternativ auch durch die Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  mit  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  zugänglich ist.<sup>97</sup> Verlängerung der Photolysezeit auf 48 Stunden hatte zum doppelten *Tuck-in* Komplex **x** geführt. Es wurde angenommen, dass bei der Entstehung dieser Moleküle intermediär Decamethylmolybdocen  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}]$  gebildet wird, welches in einer intramolekularen Reaktion in die C–H Bindung einer  $\text{Cp}^*$ -Methylgruppe insertiert: Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$  mit  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  ist  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}]$  das Produkt der reduktiven Eliminierung von Methan aus dem Zwischenprodukt  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}(\text{H})(\text{CH}_3)]$ , während die Photolyse von **53** die reduktive Eliminierung von Wasserstoff induziert. Aufgrund der in den NMR-Spektren ermittelten  $^1J_{\text{C,H}}$ - und  $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten wurde für den *Tuck-in* Komplex **x** der  $\eta^3:\eta^4$ -Bindungsmodus A angenommen (Schema 40).<sup>103</sup>



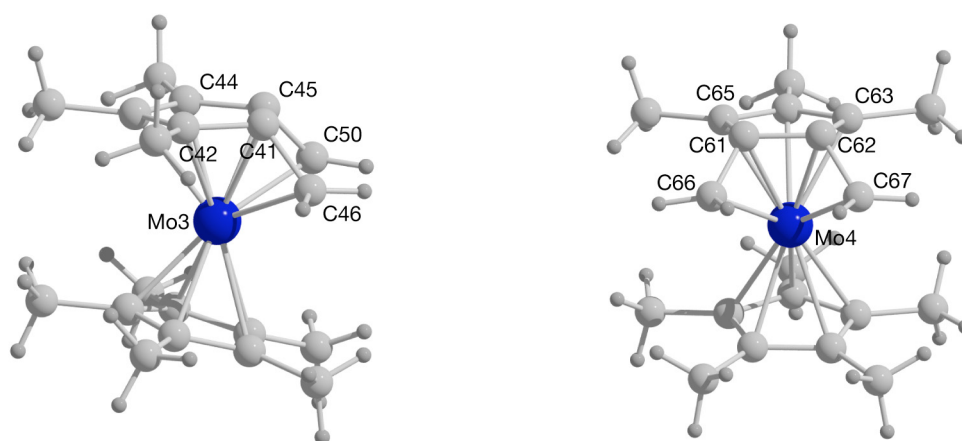
Schema 40. Mögliche Bindungsmodi im doppelten *Tuck-in* Komplex **x**.

Mit Blick auf die vorliegende Röntgenstrukturanalyse von **x** war nun eine Überprüfung dieser aus NMR-spektroskopischen Befunden abgeleiteten Annahmen möglich. Bei Inspektion der betreffenden  $\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2$ -Liganden fällt keine Alternanz der C–C Bindungslängen auf, wie sie für Bindungstyp A oder C aber zu erwarten wäre. Auch die Abstände der Ring C-Atome zu den Methyl- und Methylengruppen unterscheiden sich nicht sehr stark voneinander (*vide infra*) und sprechen eher für das Vorliegen des Bindungstyps B.



### Analytische Charakterisierung von $[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}] \mathbf{x}$

Die Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}] \mathbf{x}$  konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. In der Elementarzelle befinden sich vier unabhängige Moleküle  $\mathbf{x}$ . In **Abbildung 15** sind zwei dieser Moleküle aus unterschiedlichen Perspektiven dargestellt. Die Strukturen der beiden übrigen Komplexe sind aufgrund aufgespaltener Molybdän-Atomlagen komplizierterer Natur und werden im Folgenden ausgeklammert.



**Abbildung 15.** Molekülstruktur von  $\mathbf{x}$ . Es werden die zwei Moleküle (von insgesamt vier Molekülen) in der Elementarzelle gezeigt, in denen keine aufgespaltenen Mo-Lagen vorhanden sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Molekül 3 (links) Mo3–C41 2.161(7), Mo3–C42 2.309(7), Mo3–C43 2.380(8), Mo3–C44 2.283(7), Mo3–C45 2.144(7), Mo3–C46 2.292(9), Mo3–C50 2.302(9), C41–C46 1.47(2), C45–C50 1.48(2), C42–C47 1.46(2), C43–C48 1.51(2), C44–C49 1.52(2); C41–C46–Mo3 66.0(4), C46–C41–Mo3 75.6(4), C45–C50–Mo3 64.9(4), C50–C45–Mo3 76.5(5). Molekül 4 (rechts) Mo4–C61 2.143(7), Mo4–C62 2.093(8), Mo4–C63 2.220(8), Mo4–C64 2.341(8), Mo4–C65 2.297(8), Mo4–C66 2.291(8), Mo4–C67 2.282(9), C61–C66 1.39(2), C62–C67 1.48(2), C63–C68 1.60(2), C64–C69 1.52(2), C65–C70 1.52(2); C61–C66–Mo4 66.1(4), C66–C61–Mo4 77.7(5), C62–C67–Mo4 63.5(5), C67–C62–Mo4 77.3(5).

Die beiden an das Molybdänatom gebundenen Methylengruppen befinden sich in  $\mathbf{x}$  an benachbarten Ring-Kohlenstoffatomen, so dass in  $\mathbf{x}$  ein 1,2,3-Trimethyl-4,5-dimethylcyclopentadienylligand und ein „normaler“ Pentamethylcyclopentadienylligand an das Molybdänatom koordinieren. Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel der beiden in **Abbildung 15** dargestellten Molekülstrukturen zeigt, dass sich diese beiden der in der Elementarzelle unabhängig nebeneinander vorliegenden Moleküle sehr ähnlich sind. Es fällt auf, dass die  $\text{Cp}^*\text{C}–\text{Mo}$  Abstände der beiden Kohlenstoffatome C41 und C45, an welche die beiden Methylengruppen gebunden sind, wesentlich kürzer sind (2.161(7) bzw. 2.144(7) Å) als die übrigen drei  $\text{Mo}–\text{C}^{\text{Cp}^*}$  Abstände (2.283(7) – 2.380(8) Å). Folglich ist der  $\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2$  Ligand etwas in Richtung der beiden  $(\text{CH}_2)–\text{Mo}$  Bindungen geneigt. Die  $\text{Mo}–\text{C}^{\text{Cp}^*}$  Bindungen zum  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  Ring sind einheitlicher und liegen zwischen 2.210(6) und 2.333(7) Å. Die beiden Methylen C-Atome, sind wegen ihrer Wechselwirkung mit dem Molybdänatom etwas unterhalb der  $\text{C}_5$ -Ringebene angeordnet. Dies reflektieren auch die zugehörigen  $\text{RingC}–\text{C}^{\text{CH}_2}$  Bindungen, die um 46° (C41–C46) bzw. 48° (C45–C50) aus der Ringebene abgeknickt sind. Sie sind mit 1.47(2) bzw. 1.48(2) Å nur

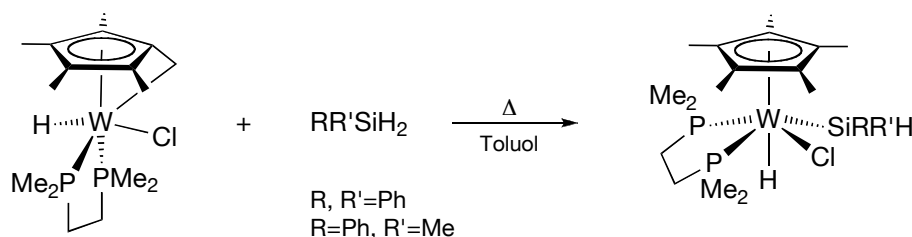
unwesentlich kürzer als die  $\text{RingC}-\text{C}^{\text{CH}_3}$  Bindungen zu den Methylgruppen, die in Molekül 3 (Abbildung 15) durchschnittlich 1.50 Å lang sind. Diese strukturellen Eigenschaften sprechen eher dafür, dass in **x** die Bindungssituation B eingenommen wird. Dagegen wurde im Fall des *Tuck-in* Komplexes  $[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Ti}]$  aufgrund spektroskopischer Befunde und der mit 1.437(5) Å recht kurzen  $\text{RingC}-\text{C}^{\text{CH}_2}$  Bindung in seinem Acetophenon-Insertionsprodukt  $[\text{Cp}^*\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_3)(\text{Ph})\}]$ , welches strukturell charakterisiert werden konnte, auf das  $\eta^4:\eta^3$ -Bindungssystem A plädiert.<sup>87d</sup>

#### 4.1.11 Reaktionen der Komplexe mit Mo–Bi Bindungen

Nach der erfolgreichen Synthese von Verbindungen mit Mo–Bi Einfachbindungen wurden Versuche unternommen, diese durch die Reaktion mit elementarem Sauerstoff in Komplexe mit Mo–O–Bi Einheiten zu überführen. Die gebogenen Bi–C Bindungen in **7**, **III/III'** und **VI** sollten zudem durch Reaktionen mit geeignet erscheinenden Reagenzien unter Bildung substituierter Komplexe wieder aufgebrochen werden, um auf diese Weise zu **II** analoge Komplexe mit anders gearteten Substituenten an den Bismutatomen zu synthetisieren.

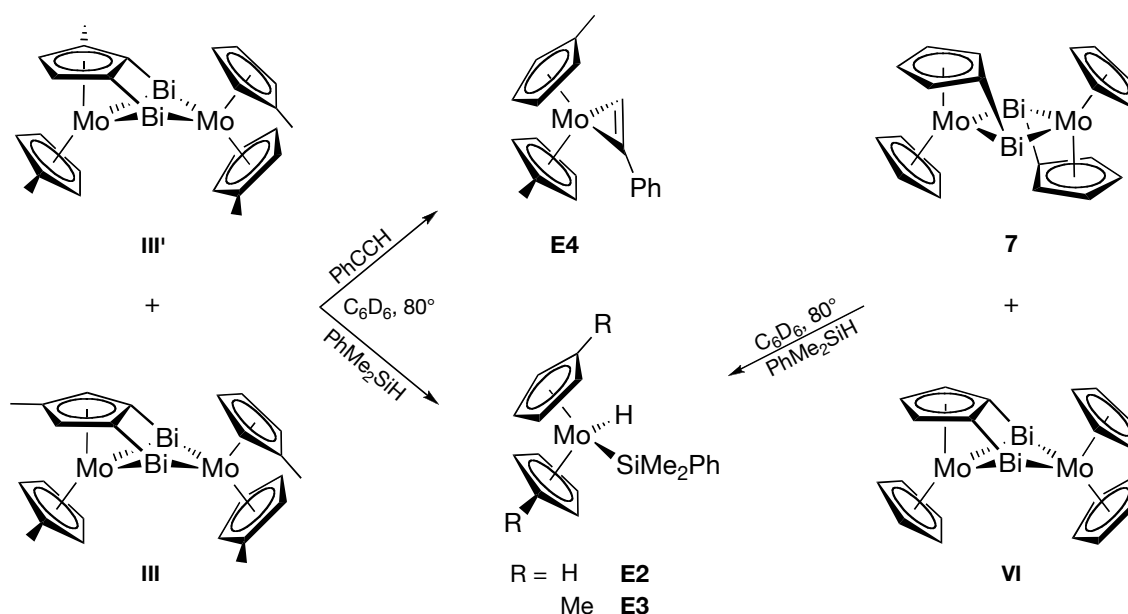
##### Versuche zur Öffnung der gebogenen Bi–C Bindungen

Die theoretische Analyse der Bindungssituation in **III**, **7** und **VI** hatte ergeben, dass die *bent bonds* zwischen den Bi- und  $^{\text{Cp}}\text{C}$ -Atomen am besten als eine *closed-shell* Wechselwirkung zwischen einem Carbanion und einer  $\text{Mo}_2\text{Bi}^+$  Lewis-Säure beschrieben werden können. Aufgrund der polaren Natur dieser Bindungen war anzunehmen, dass in Reaktionen mit aciden Verbindungen ihre Spaltung gelingen könnte. Mit Rücksicht auf die anwesenden Metall-Metall Bindungen sollte die Acidität der zu verwendenden Reagenzien jedoch nicht zu hoch sein, weshalb für diese Reaktionen zunächst Phenylacetylen sowie das Silan  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  ausgewählt wurden. Insbesondere letzteres schien ein geeignetes Reagenz zu sein, da im Fall des *Tuck-in* Komplexes  $[(\eta^6-\text{C}_5\text{Me}_4(\text{CH}_2))(\text{dmpe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}]$  ( $\text{dmpe}$  = 1,2-bis(dimethylphosphino)ethan) Reaktionen mit den Silanen  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  bzw.  $\text{PhMeSiH}_2$  unter Rückbildung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden zu den Wolfram-Silyl Komplexen  $[\text{Cp}^*(\text{dmpe})(\text{H})(\text{Cl})\text{W}(\text{SiHRR}')]$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}$ ) geführt hatten (Schema 41).<sup>104</sup>



Schema 41. Aufbrechen einer gespannten M-C Bindung durch Reaktion mit Silanen.

Isomerengemische von **III/III'** bzw. **7/VI** wurden im NMR-Maßstab in  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit Phenylacetylen oder Dimethylphenylsilan vermischt und der Reaktionsverlauf  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch verfolgt. Da bei Raumtemperatur in keinem Fall eine ausgesprochene Reaktivität beobachtet werden konnte, wurden die Ansätze mehrere Stunden lang auf ca.  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Dies führte im Fall der unlöslichen Komplexe **7** und **VI** zur Bildung einer dunkelrot gefärbten Lösung (über weiterhin unlöslichen Bestandteilen), und auch die zunächst schwarzen Lösungen von **III/III'** färbten sich rötlich. Neue Resonanzen in den Spektren wiesen auf die Entstehung neuartiger Produkte hin, welche schließlich in Form rot gefärbter Öle isoliert werden konnten. EI-Massenspektren (70 eV) deuteten darauf hin, dass sich die Silyl- bzw. Alkylkomplexe  $[\text{R}^*\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$  ( $\text{R} = \text{H}$  **E2**,  $\text{Me}$  **E3**) bzw.  $[\text{Me}^*\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-HCCPh})]$  **E4** gebildet hatten, und der Vergleich ihrer  $^1\text{H}$ -NMR Spektren mit denen literaturbekannter Molybdocen Silyl- bzw. Phenylacetylenkomplexe bestätigte diese Annahmen (Schema 42).

Schema 42. Reaktionen der *bent bonds* Komplexe mit  $\text{PhCCH}$  und  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$ .

So ähnelt das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des roten Öls aus der Reaktion von **III/III'** mit Phenylacetylen<sup>†</sup> demjenigen von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-HCCPh})]^{105,††}$ . Die Silylkomplexe **E2** und **E3** sind zwar nicht literaturbekannt, doch existieren zahlreiche verwandte Verbindungen mit vergleichbaren  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wie sie für die roten Öle, welche aus den Reaktionen von **7/vi**<sup>‡</sup> bzw. **III/III'**<sup>‡‡</sup> mit  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  isoliert werden konnten, gemessen wurden. Beispielsweise erscheint die hydridische MoH Resonanz für  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiMe}_3)]$  bei  $-7.62$  ppm und bei  $-7.52$  ppm für  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiMe}_3)]$ .<sup>106</sup> Damit liegt jeweils eine ähnliche chemische Verschiebung vor wie in **E2** ( $-7.60$  ppm) bzw. **E3** ( $-7.47$  ppm).

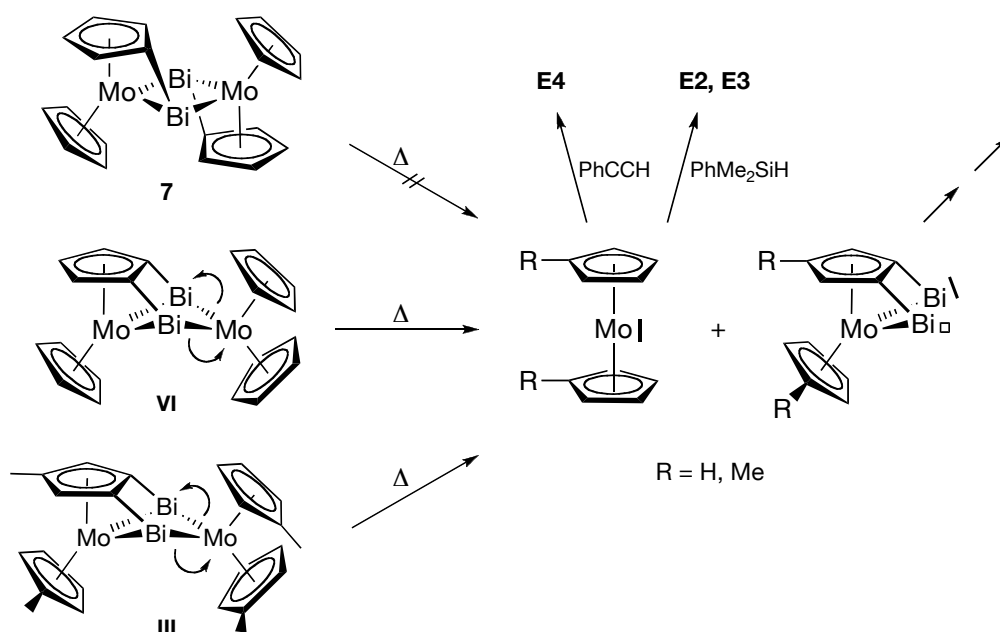
Die Entstehung der Alkin- bzw. Hydridosilylkomplexe überrascht etwas, da dazu u.a. der Bruch von zwei Mo–Bi Bindungen erforderlich ist. In der Literatur wird die Synthese derartiger Komplexe meist Abfangreaktionen von *in situ* generiertem Molybdocen (z.B. durch Photolyse von Molybdocendihydrid oder Erhitzen instabiler Molybdocenkomplexe) durch Alkine oder Silane zugeschrieben.<sup>105,106</sup> Es ist daher anzunehmen, dass durch die Erwärmung der in Schema 43 gezeigten Reaktionsgemische intermediär Molybdocen generiert wird, welches mit dem anwesenden Silan oder Alkin abreagiert. Die Molekülstruktur von **III** lässt diese Annahme plausibel erscheinen: **III** kann formal als eine  $[\text{MeCpMo}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2(\text{Me})\text{Bi}_2)]$ -Einheit aufgefasst werden, an die das Molybdocen  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}]$  koordiniert. Somit dürfte auch eine Abspaltung von Molybdocen in **III/III'** relativ einfach möglich sein. Das Isomerengemisch aus **7** und **vi**, welches für die Experimente eingesetzt wurde, besteht überwiegend aus **7** (vide 4.1.5). Tatsache ist, dass bei diesen Reaktionen nur geringe Mengen **E2** isoliert werden konnten und eine Erklärung dafür könnte sein, dass nur das Isomer **vi**, aus welchem eine Abspaltung von Molybdocen einfacher möglich sein sollte als bei **7**, in die Reaktion involviert ist.

<sup>†</sup>  $^1\text{H}$ -NMR Daten (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-HCCPh})]$  **E4**.  $\delta$ [ppm] 7.76 (pd, 2H,  $^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 7.63 (s, 1H,  $\text{PhCCH}$ ), 7.33 (pt, 2H,  $^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 7.13 (pt, 1H,  $^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 4.79 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 4.57 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 3.83 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 3.70 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 1.39 (s, 6H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}_3$ ).

<sup>††</sup>  $^1\text{H}$ -NMR Daten ( $\text{CS}_2$ , TMS) von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\eta^2\text{-HCCPh})]$ .  $\delta$ [ppm] 7.59 (s, 1H,  $\text{PhCCH}$ ), 7.48 – 7.15 (m, 5H,  $^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 4.39 (s, 10H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ).<sup>105</sup>

<sup>‡</sup>  $^1\text{H}$ -NMR Daten (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$  **E2**.  $\delta$ [ppm] 7.71 (pd, 2H,  $o\text{-}^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 7.31 (pt, 2H,  $m\text{-}^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 7.20 (pt, 1H,  $p\text{-}^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 4.08 (s, 10H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 0.57 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-7.60$  (s, 1H, MoH).

<sup>‡‡</sup>  $^1\text{H}$ -NMR Daten (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})(\text{SiMe}_2\text{Ph})]$  **E3**.  $\delta$ [ppm] 7.77 (pd, 2H,  $o\text{-}^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 7.32 (pt, 2H,  $m\text{-}^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 7.20 (pt, 1H,  $p\text{-}^{\text{Ph}}\text{CH}$ ), 4.19 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 4.05 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 3.92 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 3.80 (m, 2H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}$ ), 1.60 (s, 6H,  $^{\text{Cp}}\text{CH}_3$ ), 0.63 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-7.47$  (s, 1H, MoH).

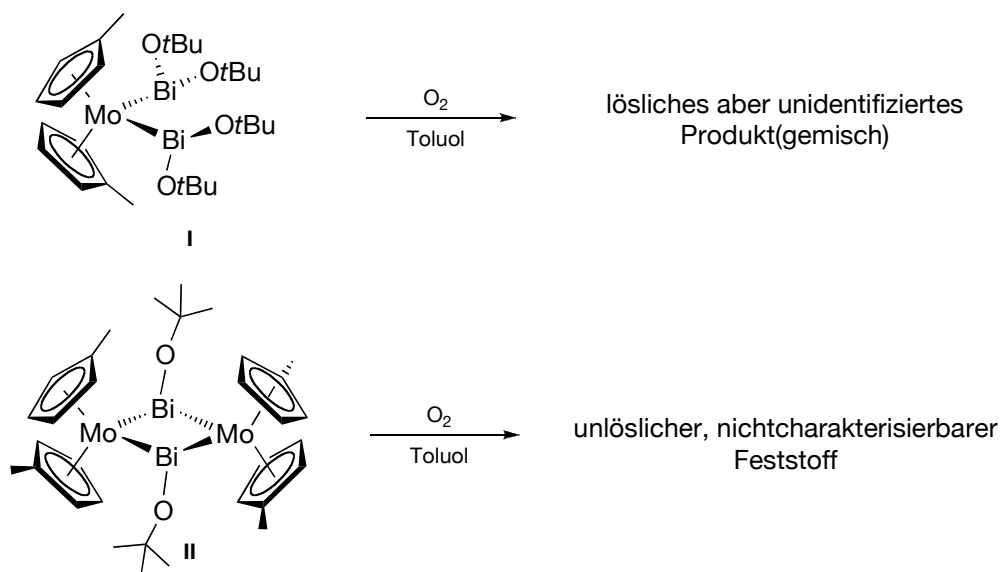


Schema 43. Abspaltung von Molybdocen aus **III** bzw. **VI** und Abfangreaktionen.

Abschließend lässt sich somit feststellen, dass Reaktionen, die auf eine Spaltung der gebogenen Bi–C Bindungen in **III/III'** oder **VI** abzielen, ohne Erwärmen durchgeführt werden müssen, da sich die Mo/Bi Komplexe ansonsten zersetzen. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob durch Wahl geeigneter Reagenzien eine kontrollierte Spaltung der Bananenbindungen erreicht werden kann. Denkbar wären in diesem Zusammenhang auch Reaktionen, die zur (kontrollierten) Spaltung „normaler“ Bi–C<sup>Ar</sup> Bindungen wie beispielsweise in Ph<sub>3</sub>Bi angewendet werden.<sup>107,108</sup>

### Reaktionen von **I** und **II** mit elementarem Sauerstoff

Zu Lösungen von **I** bzw. **II** in Toluol wurde über eine Spritze reiner Sauerstoff zugegeben. Im Fall von **II** wurde ein unlöslicher brauner Feststoff erhalten, der sich einer genaueren Analyse entzog. Bei der Reaktion von **I** mit O<sub>2</sub> verdunkelte sich die rote Lösung zunächst, hellte sich dann aber wieder bis zu einem orange-gelben Farbton auf. <sup>1</sup>H-NMR Spektren deuteten zwar daraufhin, dass eine Reaktion unter Bildung neuartiger Produkte erfolgt war, doch konnten diese anhand der Spektren leider nicht eindeutig identifiziert werden. Versuche, Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten, schlugen fehl, so dass an dieser Stelle nur das Eintreten einer chemischen Transformation jedweder Art festgehalten werden kann (Schema 44).



Schema 44. Reaktionen der Komplexe I und II mit Sauerstoff.

## 4.2 Verbindungen mit sauerstoffverbrückten Bismut- und Molybdänatomen

Eine große strukturelle Vielfalt zeichnet die Verbindungen des Bismuts aus, und neben seiner Größe ist vor allem die ausgeprägte Lewis-Acidität in den Oxidationsstufen III und V die maßgebliche Ursache dafür. Durch die Koordination zusätzlicher Donorfunktionen weitet das Bismutatome seine Koordinationssphäre bereitwillig über die formal vorhandenen drei bzw. fünf Valenzen hinaus aus, und Komplexe mit hypervalenten Bismutzentren und Koordinationszahlen von bis zu 10 konnten bisher strukturell charakterisiert werden.<sup>109</sup> Da in den Synthesen und Strukturen der folgenden Verbindungen die Lewis-Acidität des Bismuts eine herausragende Rolle spielen wird, soll an dieser Stelle kurz auf das Konzept im allgemeinen und vor allem in Bezug auf das Element Bismut eingegangen werden.

### Lewis-Acidität des Bismuts und seine Konsequenzen

Die umfassendste Definition von Säuren und Basen ist diejenige von *Lewis*, welche andere Säure/Base Konzepte wie die Brønsted-Lowry Theorie für wässrige Lösungen oder das Lux-Flood Modell, das in der Chemie oxidischer Verbindungen Anwendung findet, als Spezialfälle mit einschließt. Eine Lewis-Säure ist demnach eine Verbindung, die ein Elektronenpaar in die Valenzschale eines ihrer Atome aufnehmen kann, d.h. ein Elektronenpaarakzeptor. Eine Lewis-Base ist eine Verbindung mit einem freien Elektronenpaar, d.h. ein Elektronenpaardonor. Offensichtliche Lewis-Säuren sind die Kationen oder Verbindungen der Elemente der ersten bis dritten Hauptgruppe. Da sie weniger Valenzelektronen als Orbitale haben, sind leere Molekülorbitale (MO) für die Wechselwirkung mit Elektronenpaaren potentieller Donoratome vorhanden, doch nicht jede Wechselwirkung zwischen einer Lewis-Säure und Lewis-Base führt zu einer stabilen (Ver)Bindung. Anhand der beobachteten Präferenzen bei der Kombination bestimmter Säure/Base Paare wurde eine Einteilung in *harte* und *weiche* Säuren und Basen vorgenommen. Nach dem *HSAB*-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) wechselwirken harte Säuren bevorzugt mit harten Basen und entsprechend weiche Säuren mit weichen Basen.<sup>110</sup> Harte Säuren (z.B.  $H^+$ ,  $Al(CH_3)_3$ ) bilden stabile Bindungen mit Basen, die eine hohe Elektronegativität und geringe Polarisierbarkeit haben (z.B.  $F^-$ ,  $ClO_4^-$ ), weiche Säuren (z.B.  $Tl^+$ ,  $BH_3$ ) bevorzugen Lewis-Basen mit geringerer Elektronegativität und großer Polarisierbarkeit (z.B.  $I^-$ , Olefine). Die Wechselwirkung in einem harten Säure-Base Paar ist dabei eher ionischer Natur, was auf die relativ hohe elektrische Ladung an den Atomen und die energetisch hohe Separation der beteiligten Orbitale zurückzuführen ist (hoch liegendes LUMO, tief liegendes HOMO).

Dagegen tragen weiche Säuren und Basen keine ausgeprägt hohen Ladungen und haben tief bzw. hoch liegende LUMOs und HOMOs. Eine Wechselwirkung zwischen solchen Orbitalen ist folglich eher kovalenter Natur.<sup>†</sup>

Im Fall der schwereren p-Block Elemente lässt sich die Lewis-Acidität einer großen Anzahl von Verbindungen nicht so einfach deuten, wie es für die frühen Hauptgruppenelemente möglich ist. Sie haben oft eine mit acht Elektronen vollbesetzte Valenzschale, und es stellt sich die Frage nach der Natur der vorhandenen Akzeptororbitale. Am einfachsten wäre sicherlich, eine Beteiligung von d-Funktionen an der Donor-Akzeptor Wechselwirkung anzunehmen; es gilt jedoch heute als allgemein akzeptiert, dass d-Orbitalen zwar eine wichtige Rolle als Polarisierungsfunktionen zukommt, ihre Energie jedoch zu hoch ist, um wesentlich bei der Ausbildung von Bindungen beteiligt sein zu können. Geeigneter hierfür sind vielmehr die oft stark polaren  $\sigma^*(A-X)$ -Orbitale.<sup>111</sup>

Als schwerstes Element der 5. Hauptgruppe verwendet das Bismutatatom zur Bindungsausbildung große und diffuse Orbitale. Damit ist die Wechselwirkung mit den Orbitalen seiner Bindungspartner relativ schwach und führt zu energetisch recht tief liegenden  $\sigma^*$ -Orbitalen, welche somit für eine Wechselwirkung mit Nukleophilen bereitstehen. In Verbindungen des Typs  $PnX_3$  ( $Pn$  = Pnikogen) ist bei gegebenem  $X$  ein Anstieg der Lewis-Acidität von Stickstoff nach Bismut zu verzeichnen, während bei festgesetztem  $Pn$  für  $X = F - I$  derselbe Trend zu beobachten ist. Stickstoffverbindungen sind nicht lewissauer (gute Orbitalüberlappung, d.h. große Aufspaltung und hoch liegendes LUMO), und der zunehmende Trend zur Ausbildung polymerer Verbindungen in der Reihe  $AsI_3$ ,  $SbI_3$  und  $BiI_3$  (mit hochsymmetrischen  $BiI_6$ -Einheiten in der Festkörperstruktur von  $BiI_3$ ) stehen in Einklang mit einer steigenden Lewis-Acidität.<sup>112</sup> Bismut ist somit das lewisacideste Pnikogen, und diese Eigenschaft führt dazu, dass, wann immer Donoren in der Nähe eines Bismutatoms gegenwärtig sind, zusätzliche intra- oder intermolekulare Kontakte bestehen werden.

Auch in bismutorganischen Verbindungen sind die Bismutzentren lewissauer. Die Lewis-Acidität ist im Fall der rein organisch substituierten Verbindungen  $R_3Bi$  aufgrund der nur schwach polaren  $Bi-C$  Bindungen allerdings eher gering. In den monomeren Molekülen  $(2-(Me_2NCH_2)C_6H_4)_3Bi$  **56**<sup>113a</sup> und  $(2,6-(MeO)_2C_6H_3)_3Bi$  **57**<sup>113b</sup> sind drei bzw. sechs intramolekulare  $N \cdots Bi$  bzw.  $O \cdots Bi$  Kontakte vorhanden, während in  $(2,6-F_2C_6H_3)_3Bi$  **58**<sup>113c</sup> sowohl intra- als auch intermolekulare  $F \cdots Bi$  Wechselwirkungen bestehen. Letztere führen in **58** zu einer polymeren

<sup>†</sup> Die Wechselwirkungsenergie zweier Teilchen kann mit der *Klopman-Salem* Gleichung annähernd abgeschätzt werden.<sup>110b</sup> Demnach setzt sie sich aus der *closed shell* Abstoßung zwischen den besetzten Orbitalen, einem Term für die Coulomb Anziehung/Abstoßung zwischen den beiden Teilchen und einem dritten Term für die Wechselwirkung aller besetzter und unbesetzter Orbitale korrekter Symmetrie zusammen. Der erste Term ist für einen Großteil der Aktivierungsenergie einer Reaktion verantwortlich, während der zweite Term vor allem bei geladenen oder polaren Teilchen eine predominante Rolle spielt. Im dritten Term resultiert der größte Energiebeitrag aus den HOMO-LUMO Wechselwirkungen der Reaktionspartner.



Kettenstruktur im Festkörper, welche auch in  $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Bi}$  als Konsequenz intermolekularer  $\pi$ -Wechselwirkungen von Cyclopentadienylliganden und  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentren vorliegt.<sup>78</sup> In diesen Molekülen erfolgt die Koordination interner Donorfunktionen an die lewissauren Bismut(III)zentren. Es sind dagegen keine rein organisch substituierten Bismutverbindungen literaturbekannt, in denen die Koordination eines externen, nicht im Ligandensystem bereits verankerten Donors strukturell nachgewiesen wurde. Dies deutet auf eine vergleichsweise geringe Lewis-Acidität solcher Verbindungen hin, welche nicht ausreicht, um die Koordination externer Donormoleküle beim Kristallisieren aufrecht zu erhalten. Die Erhöhung der Acidität beim Übergang zu einem  $\text{Bi}^{\text{V}}$ -Zentrum manifestiert sich in der strukturellen Charakterisierung von Pentaorganobismutinen, an welche zusätzliche (externe) Liganden koordiniert sind.<sup>†,114</sup> Beispiele sind neben dem Basenaddukt  $[\text{Ph}_5\text{Bi}\cdot\text{py}]^{113\text{d}}$  auch die oktaedrisch gebauten  $\text{Bi}^{\text{V}}$ -Komplexanionen  $[\text{Me}_6\text{Bi}]^{-113\text{e}}$  und  $[\text{Ph}_6\text{Bi}]^{-113\text{d}}$ .

Bei den (schwachen)  $\text{X}\cdots\text{Bi}$  Bindungen ( $\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{F}$ ), die in **56–58** zusätzlich zu den drei kovalenten  $\text{Bi}-\text{C}$  Bindungen ausgebildet werden, handelt es sich nach einer von *N. W. Alcock* eingeführten Terminologie um *sekundäre* Bindungen. Im Gegensatz zu den *primären* Bindungen, „normale“ kovalente Bindungen, deren Länge in etwa der Summe der Kovalenzradien der beteiligten Atome entspricht, sind die Abstände der Atome, zwischen denen eine sekundäre Wechselwirkung besteht, größer als die Summe ihrer Kovalenzradien, gleichzeitig aber kürzer als die Summe der van der Waals Radien.<sup>52,115,116</sup> Für die Geometrie sekundärer Bindungen wurden von *Alcock* Regeln vorgeschlagen,<sup>‡,117</sup> die jedoch nicht immer ausnahmslos befolgt werden.<sup>116</sup> Sekundäre Bindungen sind richtungsabhängig und werden im allgemeinen *trans* zu vorhandenen primären Bindungen ausgebildet. Mit einer stärker werdenden, d.h. kürzeren sekundären Bindung geht eine Verlängerung, d.h. Schwächung der primären Bindung einher, bis (im Fall identischer Donoratome) die Bindungen schließlich gleich lang sind und in einer  $\text{X}-\text{Bi}\cdots\text{X}$  Anordnung *ad hoc* nicht mehr zwischen der primären und sekundären Bindung unterschieden werden kann (vgl. *Trans-Einfluss* in der Übergangsmetallchemie). Heute existieren zwei gängige Wege, um die elektronische Struktur sekundär gebundener  $\text{X}-\text{Bi}\cdots\text{X}$  Einheiten zu beschreiben: über hypervalente (d.h. elektronenreiche Drei- oder Mehrzentren-) Bindungen<sup>118</sup> oder gerichtete Donor-Akzeptor Wechselwirkungen.<sup>119</sup> Die Verwendung des ersten Modells ist besonders zur Beschreibung symmetrischer  $\text{X}-\text{Bi}\cdots\text{X}$  Anordnungen geeignet, während letzteres

<sup>†</sup> Die ungewöhnliche *Farbigkeit* der Pentaorganobismut(V)komplexe ist noch nicht vollständig verstanden, wird im Wesentlichen aber auf einen Elektronenübergang zwischen dem ligandenzentrierten HOMO und dem vorwiegend am Bismut lokalisierten und durch relativistische Effekte kontrahierten LUMO zurückgeführt.<sup>52</sup>

<sup>‡</sup> 1. Die Geometrie der primären Bindungen eines Moleküls wird mit dem *Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion* Modell bestimmt. 2. Solange Regel 3 nicht verletzt wird, können sekundäre Bindungen in beliebiger Richtung in einer Reihe mit primären gebildet werden. 3. Sekundäre Bindungen bilden sich nicht in der gleichen Richtung wie ein freies Elektronenpaar des Zentralatoms.<sup>115</sup>

im Fall unsymmetrischer sekundärer Bindungen Anwendung findet.<sup>†</sup> Gemäß den oben angestellten Betrachtungen zu der Lewis-Acidität am Bismutzentrum wäre ein  $\sigma^*(\text{Bi-X})$ -Orbital die Akzeptorfunktion für eine sekundäre Bindung, und die graduelle Abschwächung der primären Bi-X Bindung erklärt sich mit dem Ausmaß an Elektronendichte, das in das antibindende Orbital abgegeben wird. Je linearer eine X-Bi...X' Gruppierung, desto stärker ist die Wechselwirkung zwischen X' und dem  $\sigma^*(\text{Bi-X})$  Orbital und umso mehr wird die primäre Bindung verlängert. Bei vergleichenden Betrachtungen zu den Längen primärer und sekundärer Bindungen darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Energiehyperflächen von X-Bi...X' Anordnungen in vielen Fällen sehr flach sind und die beobachtete Minimumstruktur somit auch stark von der Umgebung im Kristall abhängen kann.<sup>116</sup>

Mit dem Übergang von Triorganobismutinen  $\text{R}_3\text{Bi}$  zu Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{BiX}$ , die einen elektronegativen Substituenten X am Bismutatatom aufweisen, geht eine ausgeprägte Erhöhung der Lewis-Acidität einher. Dies dürfte auf die energetische Absenkung des für die Lewis-Acidität verantwortlichen  $\sigma^*(\text{Bi-X})$ -Orbitals zurückzuführen sein, welches somit besser mit Donororbitalen wechselwirken kann.<sup>‡</sup> In der Regel führt der lewisamphotere Charakter dieser Verbindungen im festen Zustand zur Ausbildung von Bi-X...Bi Koordinationspolymeren, und die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln dokumentiert die erhöhte Stärke dieser Wechselwirkungen im Vergleich zu **56** – **58**. Die durch Solvation gewonnene Energie reicht nicht mehr aus, um den Energieverlust beim Aufbrechen der sekundären Bi...X Bindungen zu kompensieren.

$[\text{Ph}_2\text{BiCl}]_n$  ist im festen Zustand polymer mit nahezu linear angeordneten primären und sekundären Bindungen (Cl-Bi-Cl  $175.2^\circ$ ). Für eine starke intermolekulare Wechselwirkung spricht, dass die Bi-Cl Bindungen nahezu gleich lang (2.763; 2.746 Å;  $\sum_{\text{r.cov.}}(\text{Bi,Cl}) = 2.49$  Å) und wesentlich länger als die Summe ihrer Kovalenzradien sind.<sup>120a</sup> Dementsprechend sind  $[\text{Ph}_2\text{BiCl}]_n$  und auch  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  **59** in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln sehr schlecht löslich. Aus einer Lösung von **59** in THF kann das monomere Addukt  $[\text{Ph}_2\text{BiBr}\cdot\text{thf}]$  kristallisiert werden, in dem ein THF Molekül *trans* zur Bi-Br Bindung an das Bismutatatom koordiniert.<sup>120b</sup> Das Ausmaß der Polymerisation kann bei dreiwertigen Bismutverbindungen mit nur einem elektronegativen Substituenten durch die Verwendung sperriger Substituenten verringert werden. Die Bildung von Koordinationspolymeren kann auf diese Weise auch gänzlich unterdrückt werden. Sterische Abstoßungskräfte kompensieren den Energiegewinn durch Ausbildung sekundärer Bindungen und lassen z.B.  $(\text{Mes})_2\text{BiBr}$  in molekularen Einheiten kristallisieren, die allerdings noch durch schwache sekundäre Wechselwirkungen polymer assoziiert sind (Br-Bi-Br  $156.1^\circ$ ;

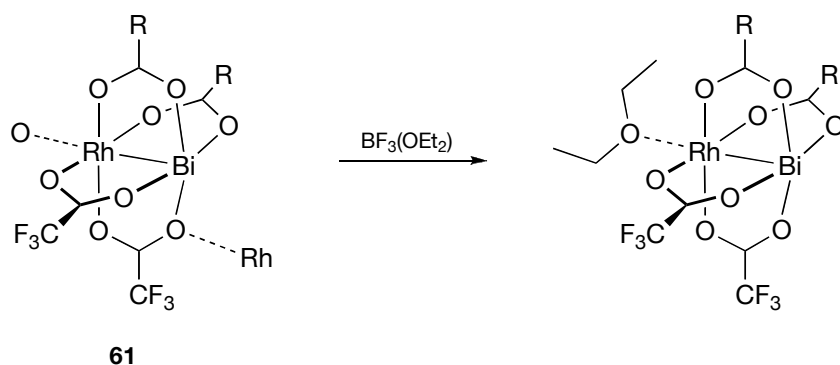
<sup>†</sup> Die Konzepte elektronenreicher Dreizentren- und Donor-Akzeptor Bindungen können, auch wenn sie als unterschiedliche Ansätze zum Verständnis einer elektronischen Struktur behandelt wurden, leicht miteinander in Einklang gebracht werden.<sup>116</sup>

<sup>‡</sup> Die Wechselwirkung (das Mischen) zwischen zwei Orbitalen *i* und *j* ist umso stärker, je größer die gegenseitige Überlappung  $S_{ij}$  und je kleiner die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Orbitale ist.<sup>110b</sup>

Bi–Br 2.696; Bi···Br 3.795 Å;  $\sum_{r.cov.}(Bi,Br) = 2.64$  Å).<sup>120c</sup> Das sterisch noch etwas anspruchsvoller substituierte (2,4,6-(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BiCl schließlich ist im festen Zustand monomer. Die terminale Bi–Cl Bindung ist wesentlich kürzer als die in [Ph<sub>2</sub>BiCl]<sub>n</sub>, und ihre Länge entspricht der Summe der Kovalenzradien (Bi–Cl 2.463 Å;  $\sum_{r.cov.}(Bi,Cl) = 2.49$  Å).<sup>120d</sup> Eine polymere Assoziation kann nicht nur durch die Verwendung sperriger Substituenten am Bismutatatom verhindert werden, sondern auch durch Koordination externer Donormoleküle wie in [Ph<sub>2</sub>BiBr·thf] oder durch die Anwesenheit intramolekularer Donorgruppen. So liegt (2-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BiCl **60** monomer vor und aus der Molekülstruktur wird eine starke *trans* N···Bi–Cl Wechselwirkung (Bi–N 2.570 Å) ersichtlich, die zu einer Verlängerung der Bi–Cl Bindung auf 2.667 Å führt. Das zweite N-Atom koordiniert nur schwach in *trans* Position zu einem der beiden Kohlenstoffatome. Der Bi–N Abstand beträgt 3.047 Å, und diese Wechselwirkung ist damit mit den sekundären Kontakten in **56** (2.97 – 3.15 Å) vergleichbar.<sup>120e</sup>

Bismutorganische Verbindungen mit zwei elektronegativen Substituenten haben zwei energetisch tief liegende  $\sigma^*$ -Akzeptororbitale und eine noch ausgeprägtere Tendenz zur Bildung polymerer Strukturen.<sup>52</sup> Ein sperriger organischer Substituent kann den Polymerisationsgrad der Verbindungen [RBiX<sub>2</sub>]<sub>n</sub> lediglich verringern, und nur durch Zusatz von Donoren ausreichender Stärke kann die Assoziation der Moleküle aufgehoben werden. So ist [PhBiBr<sub>2</sub>(dmpu)<sub>2</sub>]<sup>121a</sup> im Gegensatz zu den polymeren [PhBiBr<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>121b</sup> und [PhBiBr<sub>2</sub>(thf)]<sup>120b</sup> im kristallinen Zustand monomer. Die Phenylgruppe besetzt die apikale Position einer quadratisch pyramidalen Ligandensphäre, während die beiden DMPU-Moleküle jeweils *trans* zu den beiden Bromoliganden an das Bismutatatom koordinieren. Diese Geometrie steht in Einklang mit der Annahme, dass durch die Anwesenheit von zwei elektronegativen Bromatomen zwei lewis-saure  $\sigma^*(Bi-Br)$ -Funktionen am Bismutzentrum generiert werden, so dass folglich die Koordination von genau zwei DMPU-Molekülen beobachtet wird.<sup>121a-c</sup>

Die Korrelation zwischen verfügbaren  $\sigma^*(Bi-X)$ -Orbitalen und den lewis-aciden Eigenschaften eines Bismutzentrums kommt in schöner Weise im heterometallischen Rh/Bi Komplex [BiRh(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] **61** zum Ausdruck (Schema 45), welcher im Kristall in Form eines eindimensionalen Koordinationspolymers vorliegt.<sup>24</sup> Für die polymere Struktur verantwortlich sind intermolekulare Lewis-Säure/Base Wechselwirkungen, in welche allerdings nicht die Bismutzentren involviert sind, sondern ausschließlich Rhodium- und Carboxylsauerstoffatome benachbarter molekularer Einheiten von **61**.

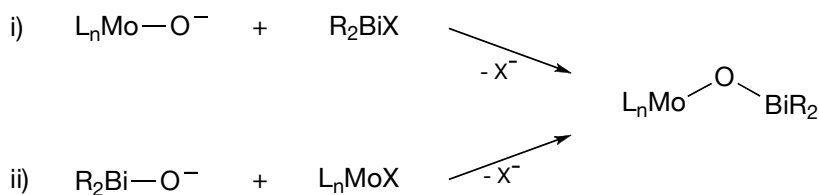


Schema 45. Rhodiumzentrierte Lewis-Acidität in **61**.

Zugabe eines Überschusses  $\text{BF}_3$ -Etherat zu einer Lösung von **61** führte zum Monoaddukt  $[\text{BiRh}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4] \cdot \text{OEt}_2$ , in dem das Ethermolekül an das *Rhodium*zentrum koordiniert ist. Das Bismutatatom hat in **61** folglich weder besonders lewissaure noch lewisbasische Eigenschaften. Zwar induzieren zwei Carboxylat-Sauerstoffsubstituenten am Bismut(III)zentrum zwei  $\sigma^*(\text{Bi}-\text{O})$  Akzeptorfunktionen. Nachdem diese aber durch die intramolekulare Koordination von zwei weiteren Carboxyl-Sauerstoffatomen koordinativ abgesättigt worden sind, besitzt das Bismutatatom keine weiteren lewisaciden Funktionen, die eine Koordination des Ethermoleküls erlauben würden.

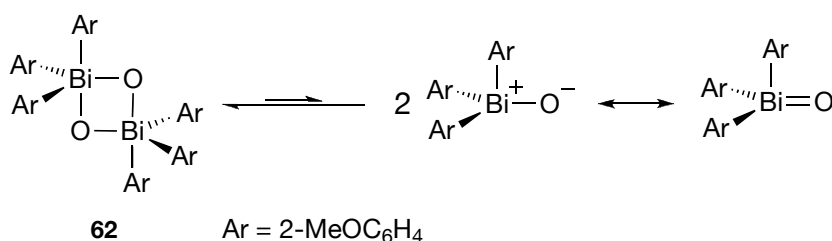
### Vorüberlegungen zur Darstellung von Komplexen mit Mo–O–Bi Einheiten

Die in 4.1 beschriebenen Komplexe mit Mo–Bi Bindungen hatten sich in ersten Versuchen als untauglich für eine Umwandlung in solche mit  $\mu$ -Oxo verbrückten Mo–O–Bi Atomen erwiesen. Wie bereits erwähnt, wurde in diesem Zusammenhang auch eine zweite Synthesestrategie verfolgt: Ihre direkte Synthese durch Kombination geeignet erscheinender Reagenzien. Im einfachsten Fall sollte die Einführung einer  $\mu$ -Oxo Funktion zwischen zwei Molybdän- und Bismutatomen durch nukleophile Substitutionsreaktionen möglich sein (Schema 46). Dabei ist sowohl die Reaktion zwischen einer Molybdänkomponente mit nukleophilen Oxoliganden und einer Bismutverbindung, die eine freie Koordinationsstelle oder leicht zu verdrängende Liganden aufweist, denkbar als auch der umgekehrte Fall ausgehend von einer Bismutoxospezies.



Schema 46. Prinzipiell mögliche Wege zu [Mo–O–Bi] Einheiten.

Dass die Synthese von Mo–O–Bi Komplexen in der Realität so einfach *nicht* ist, bezeugt die Tatsache, dass solche Verbindungen trotz ihres Potentials, als Modellverbindungen für den SOHIO-Prozess zu fungieren, bis zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt waren. Reaktionen gemäß ii) erscheinen problematisch, da Verbindungen des Typs  $[R_xBiO^-M^+]$  (R = organischer oder anorganischer Substituent; M = z.B. Li) Alkalisalzen hypothetischer Bismutsäuren entsprechen und unbekannt sind. Die Unlöslichkeit der bekannten anorganischen Bismutoxide in organischen Solventien schränkt ihre Einsatzmöglichkeiten in der molekularen präparativen Chemie stark ein (z.B. löst sich  $Bi_2O_3$  nur in Säuren). Kürzlich wurde von löslichen Derivaten des seit längerem bekannten, polymeren Triphenylbismut(v)oxids berichtet und die Kristallstruktur von  $[(o-Ans)_3BiO]_2$  **62** (*o*-Ans = 2-( $CH_3O$ ) $C_6H_4$ ) ermittelt.<sup>122,123</sup> Aufgrund der polaren  $Bi^+-O^-$  Bindung in  $(o-Ans)_3BiO$  erfolgt im festen Zustand Dimerisierung unter Ausbildung eines viergliedrigen  $Bi_2O_2$ -Ringes (Schema 47). Folglich könnte Weg ii) in Schema 46 unter Verwendung von Verbindungen wie **62** eventuell beschriftet werden.



Schema 47. Die stark polare Bi=O Bindung lässt  $Ar_3BiO$  dimerisieren.

Einen Zugang zu Mo–O–Bi Einheiten über Weg i) (Schema 46) zu erschliessen, wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten versucht.<sup>32a</sup> Ausgangsstoffe wie  $Na_2MoO_4$  und  $BiCl_3$  führten jedoch zu keinen isolierbaren Produkten, sondern es wurden, falls überhaupt eine Reaktion erfolgte, unlösliche und nicht charakterisierbare Feststoffe erhalten.

Aufgrund der negativen Erfahrungen mit einfachen Metathesereaktionen zwischen Molybdaten und Bismutsalzen, sollten nun alternative Reagenzien in Reaktionen dieser Art eingesetzt werden. Die wichtigsten Impulse hierfür lieferten Erkenntnisse, die bei der Synthese der ersten heterometallischen Mo/Bi-Alkoxide gesammelt worden waren. Als entscheidend für deren Isolierung hatte sich der Einsatz von *Organomolybdän*-Ausgangsstoffen herausgestellt, in denen ein Teil der Koordinationssphäre des Molybdänatoms durch fest gebundene organische Liganden abgeschirmt wird. Um das im Fall der Mo/Bi-Alkoxide erfolgreiche Konzept auf die Synthese von Mo/Bi-Oxiden übertragen zu können, wurden molybdänhaltige Ausgangsstoffe benötigt, mit 1. nukleophilen Oxoliganden, 2. sperrigen organischen Liganden und 3. einem Zentralatom in einem möglichst hohen Oxidationszustand.

Molybdocenoxid  $[Cp_2MoO]$  **63**, das bekanntermaßen über ein stark nukleophiles Sauerstoffatom verfügt<sup>124</sup> und auch schon für die Synthese oxoverbrückter heterometallischer Komplexe eingesetzt worden ist,<sup>125</sup> hatte in vorangegangenen Versuchen nicht in der vorgese-

henen Art und Weise reagiert.<sup>32a</sup> Daher wurde, zumal das Molybdänatom lediglich in der formalen Oxidationsstufe IV und nicht VI vorliegt, nach geeigneter erscheinenden Reagenzien gesucht.

Die genannten Bedingungen werden vom Organomolybdatsalz  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  **64** erfüllt ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ). Wie in den beim SOHIO-Verfahren verwendeten Katalysatoren liegt in **64** das Molybdänatom in seiner höchsten Oxidationsstufe vor, es befindet sich im Zentrum einer sauerstoffreichen Ligandsphäre, hat nukleophile Oxoliganden (*vide infra*) und ein Teil seiner Koordinationssphäre wird vom Pentamethylcyclopentadienylliganden räumlich abgeschirmt. **64** wurde von *G. L. Geoffroy et al.* und *J. Sundermeyer et al.* unabhängig voneinander auf verschiedenen Syntheserouten und in Form unterschiedlicher Salze erhalten (*vide infra*).<sup>126,127</sup> Eine Bestimmung der Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung erfolgte nur für die analoge Wolframspezies  $[\text{Cp}^*\text{WO}_3]^-$  **65** (Abbildung 16).<sup>†</sup> Spektroskopische Befunde deuten aber darauf hin, dass **64** eine ähnliche Molekülstruktur aufweisen sollte.

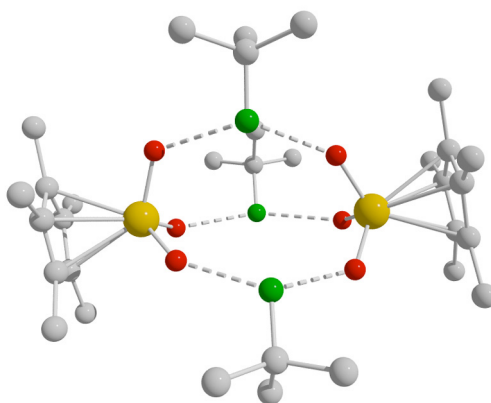
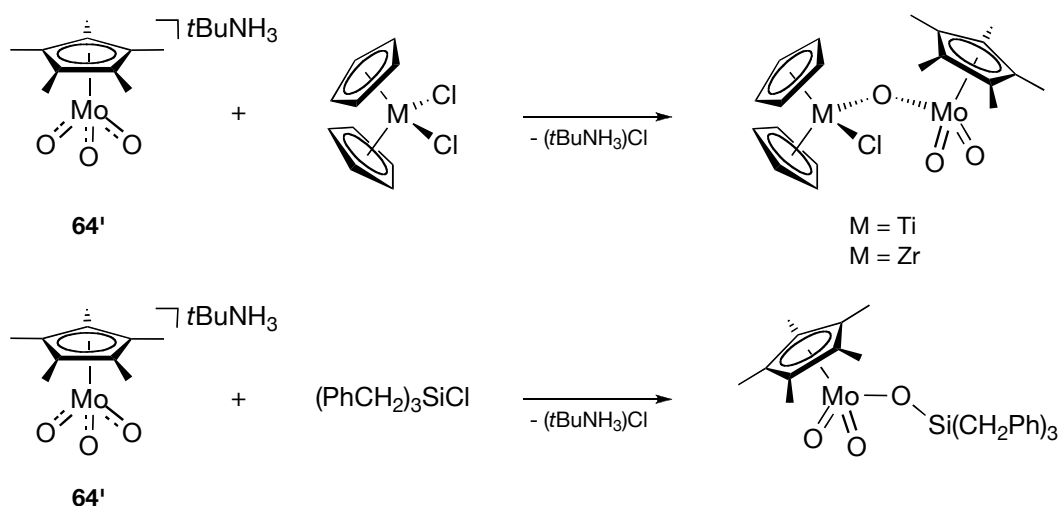


Abbildung 16. Molekülstruktur von  $(\text{tBuNH}_3)[\text{Cp}^*\text{WO}_3] \cdot \frac{1}{2}(\text{tBuNH}_3)\text{Cl}$ .

Wie in Abbildung 16 zu erkennen, hat **65** eine Halbsandwichstruktur, in der ein Halbraum des Zentralatoms durch den  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden ausgefüllt wird. Als Folge der lokalen  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der *fac*-Trioxometalleinheit erscheinen in den Schwingungsspektren von **64** und **65** für die  $\nu^{\text{M-O}}$ -Streckschwingungen zwei charakteristische IR- und raman-aktive Banden ( $\text{A}_1$ , E). Ein besonderes Merkmal der Struktur von **65** sind die Wasserstoffbrücken zwischen den Oxoliganden der  $[\text{Cp}^*\text{WO}_3]^-$ -Anionen und den  $(\text{tBuNH}_3)^+$ -Kationen. Diese Tatsache könnte hinsichtlich eines stark nukleophilen Charakters der Oxoliganden in **65** interpretiert werden. Eine ungewöhnlich hohe Nukleophilie und damit verbundene Reaktivität wurde auch für den verwandten Komplex  $[\text{Cp}^*\text{ReO}_3]$  festgestellt, dessen reichhaltige Chemie von *W. A. Herrman et al.* eingehend untersucht wurde.<sup>128</sup> Aufgrund des elektronenreichen

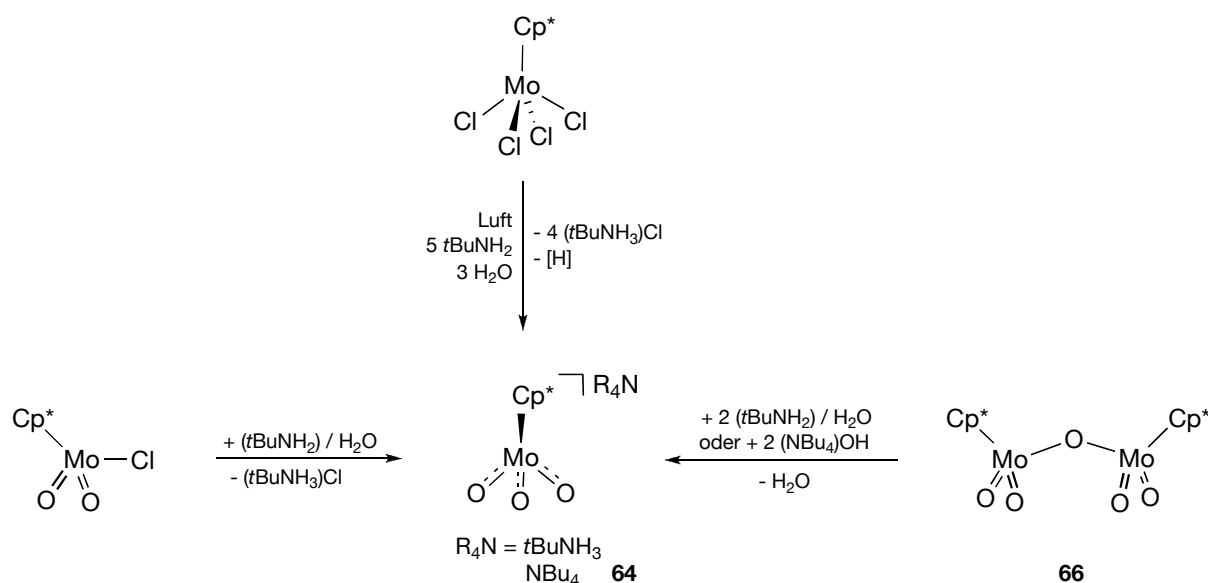
<sup>†</sup> Es sind drei Kristallstrukturen von **65** mit unterschiedlichen Gegenionen bekannt.<sup>126b</sup>

Pentamethylcyclopentadienylliganden in  $[\text{Cp}^*\text{ReO}_3]$  ist es für eine 18-Valenzelektronenkonfiguration am Re-Atom (formal) ausreichend, wenn nur je *eine*  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung zwischen den Sauerstoffatomen und dem Rheniumatom ausgebildet werden. Die Oxoliganden können demnach als 2-Elektronendonoren angesehen werden. Die Ausbildung zusätzlicher Re–O  $\pi$ -Bindungen ist nicht zwingend erforderlich, und auf den Sauerstoffatomen verbleibt ein erhöhter Anteil an Elektronendichte. Diese Bindungssituation lässt sich auch auf **64** und **65** übertragen und äußert sich im Fall von **65** in Wolfram-Sauerstoff Bindungen, die etwas länger als üblich sind.<sup>126b</sup> Die recht hohe negative Ladungsdichte an den Sauerstoffatomen in **64** und **65** zeigt sich auch in den  $^{17}\text{O}$ -NMR Spektren dieser Komplexe, denn sie führt zum Auftreten der entsprechenden Resonanz bei vergleichsweise hohem Feld. Der anionische Charakter und die erhöhte negative Ladung an den Oxoliganden machen **64** zu einem geeigneten Reagens für die Synthese sauerstoffverbrückter Metallkomplexe und in der Tat wurden derartige Komplexe unter Verwendung von **64** (und auch **65**) bereits erfolgreich synthetisiert (Schema 48).



Schema 48. Synthese heterometallischer  $\mu$ -Oxo Komplexe unter Verwendung von  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ .<sup>126c</sup>

Präparativ zugänglich ist **64** über die in Schema 49 gezeigten Syntheserouten, wobei aber nur ausgehend von  $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2(\mu\text{-O})]$  **66** analytisch reines **64** erhalten werden kann.



Schema 49. Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für **64**.

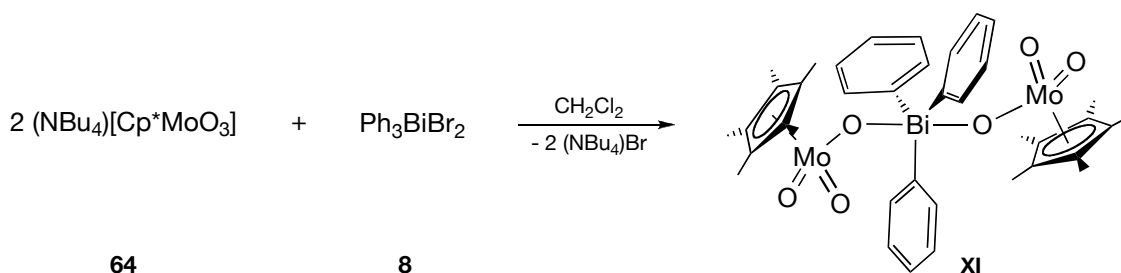
Es sind noch weitere Organomolybdate literaturbekannt, die ähnlich günstige Eigenschaften wie **64** haben könnten. So besteht eine enge Verwandtschaft zwischen **64** und den Tp- bzw.  $\text{Tp}^*$ -koordinierten Oxokomplexen  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{TpMoO}_3]$  (Tp = Hydrotris(1-pyrazolyl)borat) und  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Tp}^*\text{MoO}_3]$  ( $\text{Tp}^*$  = Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat), welche mittels Oxidation der entsprechenden Carbonylkomplexe  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Tp}'\text{Mo}(\text{CO})_3]$  ( $\text{Tp}' = \text{Tp}, \text{Tp}^*$ ) mit Dimethyldioxiran synthetisiert werden können.<sup>129</sup> Auch im  $\sigma$ -Aryl Komplex  $(\text{PPh}_4)[(\eta^1\text{-2,4,6-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{MoO}_3]$  ist eine anionische Trioxomolybdat-Einheit vorhanden,<sup>130</sup> und dasselbe gilt für den EDTA-Komplex  $\text{Na}_4[\text{EDTA}(\text{MoO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .<sup>131</sup> Da für **64** jedoch mehrere Syntheserouten bekannt sind und auch schon einige oxoverbrückte Komplexe ausgehend von  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Salzen isoliert werden konnten, schien es das vielversprechendste Reagens zu sein, um Zugang zu Verbindungen mit Mo–O–Bi Einheiten zu erhalten.

#### 4.2.1 Synthese von $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{-O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2] \cdot x\text{I}$

In einer ersten Reaktion, die auf eine Verbindung mit  $\mu$ -Oxo Brückenliganden zwischen Molybdän- und Bismutatomen abzielte, wurde  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  **64**, analog zur Synthese von  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (vide 3.2),<sup>35</sup> mit  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  **8** zur Reaktion gebracht. Es wurde gehofft, dass sich der Ersatz des harten, rein anorganischen Molybdates  $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$  durch das elektronenreichere, organometallische Molybdat **64** als vorteilhaft für die Bildung und Stabilität des angestrebten Substitutionsproduktes erweisen würde. Die Zugabe einer Lösung von **8** in Dichlormethan zu zwei Äquivalenten **64** bei  $-78^\circ\text{C}$  führte zu einer gelben Lösung, aus welcher nach Aufarbeitung ein hellgelber und ein gelber Feststoff isoliert werden konnten.  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die hellgelbe Substanz im Wesentlichen aus



einem Ammoniumsalz bestand, während in der gelben Fraktion geringe Mengen Ammoniumsalz neben einem weiteren unbekannten Produkt vorlagen, dessen  $^1\text{H}$ -NMR Resonanzen merklich gegenüber denjenigen der beiden Ausgangsstoffe **8** und **64** verschoben waren. Kristallisation der gelben Substanz aus Diethylether führte zu Einkristallen von  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{-O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xI** (Schema 50). Ihre röntgenographische Untersuchung erlaubte die erste strukturelle Charakterisierung einer Mo–O–Bi Einheit in einer molekularen Verbindung (Abbildung 17, *vide infra*).



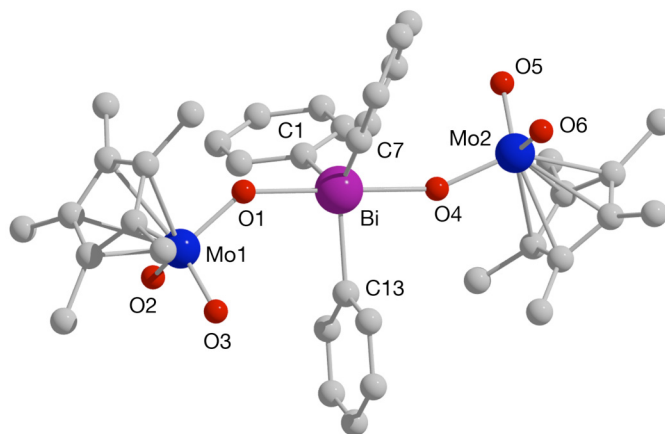
Schema 50. Synthese von  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{-OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  mit  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{V}}$  Strukturelementen.

Die Bildung von **xI** ist nahezu quantitativ und lässt sich auf eine nukleophile Substitution der Bromsubstituenten in  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  durch die nukleophilen Sauerstoffatome in  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  zurückführen (Salzmetathesereaktion). Als Nebenprodukt entsteht  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ , welches sich aufgrund sehr ähnlicher Lösungseigenschaften in den gängigen organischen Lösemitteln jedoch nur sehr schwer von **xI** abtrennen lässt. Vermutlich kann **xI** einfacher isoliert werden, wenn zu seiner Synthese das Natriumsalz von **64**  $\text{Na}[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  eingesetzt wird. Dieses kann *in situ* aus  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$  und  $\text{NaOH}$  hergestellt werden und würde im Fall einer analogen Reaktion zu dem in organischen Lösungsmitteln schwerer löslichen  $\text{NaBr}$  als Nebenprodukt führen.<sup>127</sup>

### Analytische Charakterisierung von $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{-O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ **xI**

Wie in Abbildung 17 zu erkennen, befindet sich das Bismutatatom im Zentrum einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide, in der die Sauerstoffatome in einer für  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$ -Strukturen üblichen Weise (*vide infra*) die apikalen Positionen einnehmen und die Phenylringe die äquatorialen Koordinationsstellen besetzen.<sup>52,132</sup> Die Mo–O–Bi Einheiten sind gewinkelt ( $\text{Mo1-O1-Bi}$   $139.5(3)^\circ$ ,  $\text{Mo2-O4-Bi}$   $152.8(3)^\circ$ ), und die Bi–O Abstände sind mit  $2.198(6)$  (Bi–O1) und  $2.204(6)$  Å (Bi–O4) etwas größer als die Summe der Kovalenzradien der beiden Atome ( $\sum_{r,\text{cov}}(\text{Bi},\text{O}) = 2.16$  Å)<sup>52</sup> und als die Bindungslängen in den bekannten zweikernigen  $\mu$ -Oxo Organobismut(v)-verbindungen des Typs  $(\text{Ar}_3\text{BiY})_2\text{O}$  ( $2.02 - 2.12$  Å;  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4$ ).<sup>132</sup> Dies mag daraus resultieren, dass die beiden Oxoliganden in **xI** *trans* zueinander angeordnet sind, so dass die  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden um dieselben Metallorbitale konkurrieren und so ihre Bindungen gegenseitig schwächen. In den zweikernigen Organobismut(v)-

verbindungen  $(\text{Ar}_3\text{BiY})_2\text{O}$  befinden sich dagegen nur schwach koordinierende Liganden in *trans* Position zum Sauerstoffatom, und dieses bildet somit stärkere Bindungen zu den Bismutatomen aus. Die Mo–O Einfachbindungen in **xi** (Mo1–O1 1.835(5), Mo2–O4 1.822(5) Å) erscheinen recht kurz verglichen mit den entsprechenden Bindungen in den polymorphen Strukturen von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_5]$  (1.855(6)–1.894(4) Å).<sup>133</sup> Die Mo=O Doppelbindungsängen innerhalb dieser Strukturen variieren sehr stark (1.667(8)–1.721(5) Å),<sup>133</sup> und diejenigen in **xi** (1.706(6)–1.728(6) Å) sind eher mit den längeren zu vergleichen.



**Abbildung 17.** Molekülstruktur von **xi**; Wasserstoffatome und ein kokristallisiertes Molekül Diethylether wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–O1 2.198(6), Bi–O4 2.204(6), Bi–C1 2.187(9), Bi–C7 2.211(7), Bi–C13 2.195(7), Mo1–O1 1.835(5), Mo1–O2 1.725(6), Mo1–O3 1.706(6), Mo2–O4 1.822(5), Mo2–O5 1.728(6), Mo2–O6 1.718(6); O1–Bi–O4 176.7(2), C1–Bi–C13 114.3(3), C1–Bi–C7 122.0(3), C13–Bi–C7 123.7(3), C1–Bi–O1 92.9(3), C13–Bi–O1 91.0(3), C7–Bi–O1 88.0(3), C1–Bi–O4 90.3(3), C7–Bi–O4 89.6(3), C13–Bi–O4 88.4(3), Mo1–O1–Bi 139.5(3), Mo2–O4–Bi 152.8(3), O3–Mo1–O2 105.9(3), O3–Mo1–O1 106.9(3), O2–Mo1–O1 106.3(3), O6–Mo2–O5 106.1(3), O6–Mo2–O4 107.4(3), O5–Mo2–O4 105.4(3).

Aus Reaktionen von **64** mit  $(\text{Ph}_3\text{BiOTf})_2\text{O}$  (*vide* 4.2.8) konnten Einkristalle einer zu  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{-OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  polymorphen Struktur **xi'** isoliert werden. Eine strukturelle Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie zeigte, dass im Fall von **xi'** die Cp\*-Liganden *cis* bezüglich der O–Bi–O Achse angeordnet sind, während in **xi** eine *trans* Konfiguration eingenommen wird. Bis auf diesen stereochemischen Unterschied sind sich die strukturellen Parameter von **xi** und **xi'** sehr ähnlich (*vide* 8.E).

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **xi** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; *vide* 8.B) werden im Bereich 8.05–7.55 ppm drei Multipletts mit einem Intensitätsverhältnis von 6:6:3 für die *o*-, *m*- und *p*-Wasserstoffatome der drei äquivalenten Phenylringe detektiert. Im Vergleich zum Ausgangsstoff  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 8.48–7.26 ppm) sind vor allem die *ortho* Protonen zu höherem Feld hin verschoben. Dies könnte auf vergleichsweise elektronenreiche  $\mu\text{O}$ -Atome in **xi** deuten. Die Signale *ortho*-ständiger H-Atome reagieren in bismutaromatischen Verbindungen stets am empfindlichsten auf Änderungen der molekularen Komposition, während die *meta*- und *para* H-Atome davon weniger stark beeinflusst werden. Das Signal für die 30 Cp\*-H-Atome erscheint bei 1.69 ppm und ist damit im Vergleich zu dem von **64** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 1.84 ppm) nur leicht zu höherem Feld verschoben.

Im IR-Spektrum von **xi** (KBr; *vide* 8.B) absorbieren die charakteristischen  $\nu^{\text{Mo-O}}$ -Streckschwingungen bei 897 ( $\nu_s^{\text{Mo=O}}$ ), 865 ( $\nu_{as}^{\text{Mo=O}}$ ) und 697 ( $\nu^{\text{Mo-O-Bi}}$ ) Wellenzahlen. In  $[\text{Cp}^*_2\text{MoO}_5]$  **66** werden die entsprechenden Schwingungen bei 908, 880 und 764  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet,<sup>127</sup> die Absorptionsbande für die  $\nu^{\text{Bi-O-Bi}}$  Mode in den schon erwähnten Organobismutverbindungen  $(\text{Ar}_3\text{BiY})_2\text{O}$  sind bis auf wenige Ausnahmen um 630  $\text{cm}^{-1}$  angesiedelt.<sup>122a,132b</sup> Die Erniedrigung der Schwingungsfrequenz beim Übergang von **66** über **xi** zu  $[(\text{Ar}_3\text{BiY})_2\text{O}]$  entspricht den Erwartungen, ist doch die Schwingungsfrequenz bekanntermaßen invers proportional zur Masse der gegeneinander schwingenden Teilchen.

### Elektronenstruktur trigonal-bipyramidaler Hauptgruppenelementverbindungen

Die in **xi** beobachtete axiale Koordination der elektronegativen Sauerstoffatome, welche in Verbindungen dieses Typs meistens beobachtet wird,<sup>52</sup> lässt sich auf verschiedene Weisen begründen. Die einfachste Erklärung basiert auf der *Regel von Bent*: In einer trigonal-bipyramidalen Geometrie ist das Zentralatom  $\text{dsp}^3$ -hybridisiert. Die fünf Hybridorbitale (HO) lassen sich in einen  $\text{sp}^2$  Untersatz für die drei äquatorialen Bindungen und einen  $\text{dp}$  Untersatz für die beiden axialen Bindungen aufteilen. Aufgrund des höheren  $s$ -Anteils in den äquatorialen HOs werden darin befindliche Elektronen fester an das Zentralatom gebunden (endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der  $s$ -Elektronen am Atomkern) als in den  $\text{dp}$ -HOs. Elektronegative Substituenten bevorzugen folglich die axialen Koordinationsstellen, da dort eine Polarisierung der Elektronendichte hin zum Substituenten leichter möglich ist.<sup>112</sup>

Einen tieferen Einblick in die Elektronenstruktur fünffach koordinierter Hauptgruppenelementverbindungen gibt eine (qualitative) MO-Analyse des Grundtyps  $\text{PH}_5$  (nach R. Hoffmann *et al.*).<sup>134</sup>

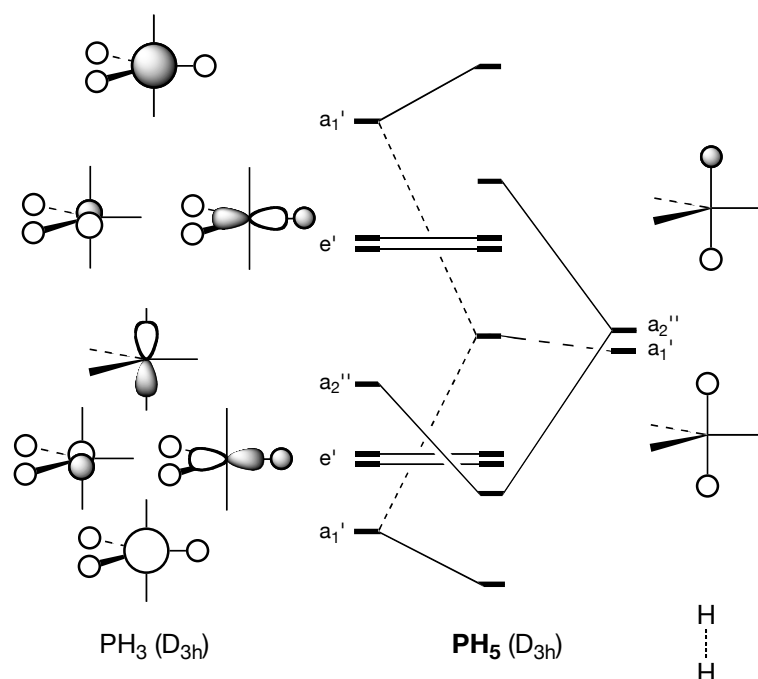


Abbildung 18. Konstruktion des qualitativen MO-Schemas von  $\text{PH}_5$ .

Eine qualitative Konstruktion des MO-Schemas von  $\text{PH}_5$  unter Verwendung der 3s und 3p Valenzorbitale am Phosphoratom und der 1s Orbitale der Wasserstoffatome ist mittels Gruppentheorie<sup>135</sup> oder, wie in **Abbildung 18** gezeigt, durch Wechselwirkung eines planaren  $\text{PH}_3$ -Fragments mit zwei nur schwach miteinander wechselwirkenden, zur  $\text{PH}_3$ -Ebene axial angeordneten H-Atomen möglich. Die fünf besetzten Molekülorbitale, wie sie von *Hoffmann* aus einer *Extended-Hückel* MO-Rechnung ohne Berücksichtigung von d-Atomorbitalen ermittelt wurden, zeigt **Abbildung 19**.

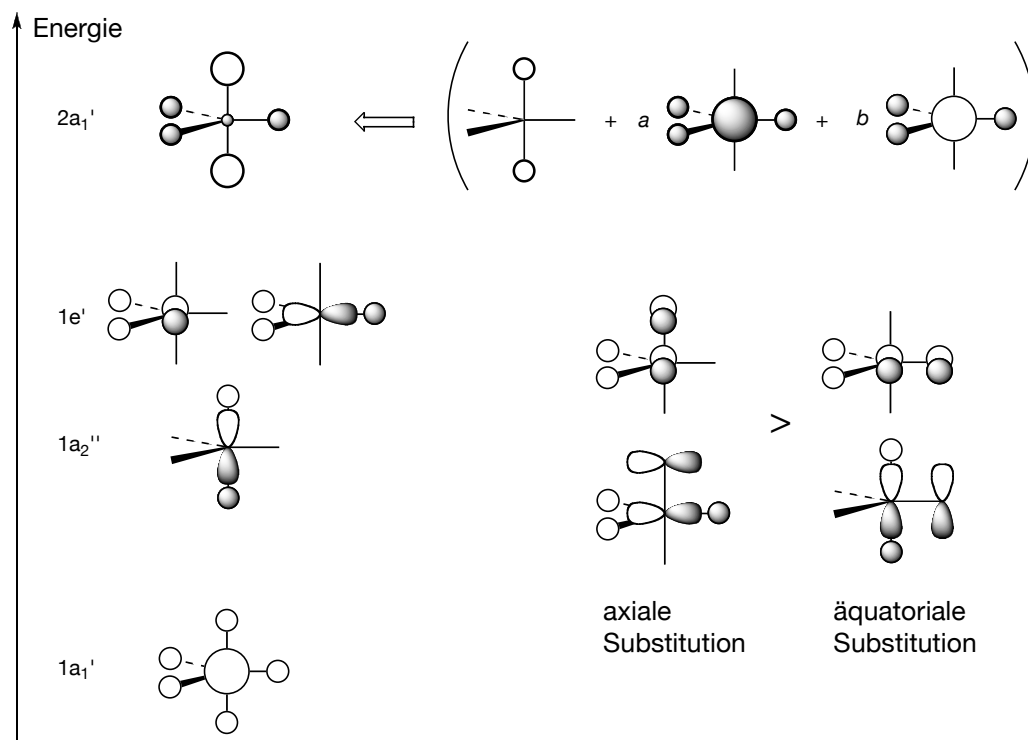


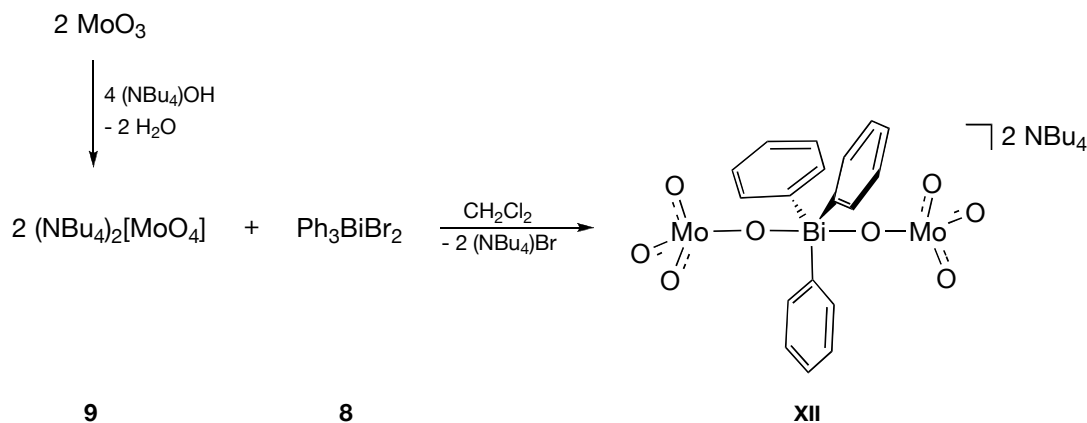
Abbildung 19. Besetzte Molekülorbitale von  $\text{PH}_5$  (links), Ableitung des  $2a_1'$  Orbitals und  $\pi$ -Wechselwirkungen in axialer und äquatorialer Position.

Entscheidend ist die Komposition des  $2a_1'$ -Orbitals: Es ist überwiegend auf die Polyederecken verteilt und enthält nur einen geringen Beitrag des s-Atomorbitals des Zentralatoms. Es handelt sich folglich um ein nichtbindendes Molekülorbital. Zudem sind die LCAO-MO Koeffizienten an den axialen Wasserstoffatomen größer als an den äquatorialen, eine Tatsache, die dazu beiträgt, elektronegative Substituenten bevorzugt an diese Positionen zu dirigieren. Das  $2a_1'$  Orbital leitet sich im Wesentlichen von der  $a_1'$  symmetrischen Linearkombination der axialen H-Atome ab, welche eine 3-Orbitalwechselwirkung mit den  $\text{PH}_3$   $\sigma$  und  $\sigma^*$   $a_1'$ -Fragmentorbitalen eingehen (Abbildung 19). Den Regeln folgend, die aus der störungstheoretischen Behandlung der Orbitalwechselwirkungen abgeleitet werden können,<sup>136</sup> wird das energetisch tiefer liegende  $a_1'$ -Orbital des  $\text{PH}_3$ -Fragments antibindend, das höher liegende  $a_1'$ -Orbital bindend bezüglich der  $a_1'$  ( $1s^H+1s^H$ ) Kombination des  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Fragments eingemischt. Die Mischungskoeffizienten  $a$  und  $b$  können qualitativ nicht bestimmt werden und hängen unter anderem von der energetischen Lage der Orbitale ab. Im Allgemeinen gilt, dass ein energetisch näher liegendes Orbital mit einem größeren Koeffizienten einmischt. Das resultierende  $2a_1'$ -MO entspricht in lokalisierten Bindungsmodellen einem 4-Elektronen 3-Zentren Orbital, und die relativ große Anhäufung von Elektronendichte an den axialen Positionen einer trigonalen Bipyramide ist es, die elektronegative Substituenten bevorzugt dort koordinieren lässt. Es stellt sich natürlich die Frage, ob sich das von Hoffmann für  $\text{PH}_5$  aufgestellte Bindungsmodell ohne weiteres auf Bismut übertragen lässt. Da die gezeigten qualitativen Orbitalwechselwirkungen rein symmetriebedingt erfolgen und keine konkreten energetischen Aussagen getroffen

wurden, ist von einer Gültigkeit dieses Modells auch für fünffach koordinierte Bismutverbindungen auszugehen. Im Fall von **xi** müssen zusätzlich zur Elektronegativität der Sauerstoffatome auch die  $\pi$ -Akzeptor Eigenschaften der  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden berücksichtigt werden. Bei einer axialen Anordnung sind stärkere bindende Wechselwirkungen der Akzeptorfunktionen mit den besetzten  $\text{ER}_5$ -Skelettorbitalen möglich als aus einer äquatorialen Position. Die von **xi** eingenommene Struktur ist somit auch hinsichtlich dieses Gesichtspunktes von Vorteil (Abbildung 19).<sup>134</sup>

#### 4.2.2 Synthese von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_3)_2]$ **xii**

Nach der erstmaligen strukturellen Charakterisierung molekularer Mo–O–Bi Einheiten in **xi** bestand auch Interesse an der Molekülstruktur des von *Klemperer* synthetisierten Bismutmolybdates  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .<sup>35</sup> Unterschiede zwischen beiden Komplexen wären beispielsweise aufgrund der verschiedenen Ladung der Molybdate  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  bzw.  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  denkbar. Die Synthese von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_3)_2]$  **xii** erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von *Klemperer* durch Reaktion von zwei Äquivalenten  $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$  mit  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$ . Um die Bildung eines Wasser-Solvates zu vermeiden, wurde der Wasseranteil im Reaktionsgemisch durch eine etwas längere Trocknung des aus  $\text{MoO}_3$  und  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  hergestellten  $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$  verringert (Schema 51).



Schema 51. Synthese von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{BiOMoO}_3]$  **xii**.

Aufarbeitung führte zu einem weißen Feststoff, und aus einer Mischung von Acetonitril und Ether konnten Einkristalle erhalten werden, welche röntgenographisch untersucht wurden. Das Ergebnis bestätigte die von *Klemperer* angestellten Vermutungen zur Anwesenheit von verbrückenden Sauerstoffatomen (*vide* 3.2). Wie Abbildung 20 zeigt, hat der Austausch der  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  durch die  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -Gruppe in der Tat eine strukturelle Konsequenz: Waren die

Mo–O–Bi Einheiten in **x**<sub>1</sub> gewinkelt (139.5(3), 152.8(3)°), so sind sie in **x**<sub>11</sub> annähernd linear (Mo–O1–Bi 173.6(2)°).

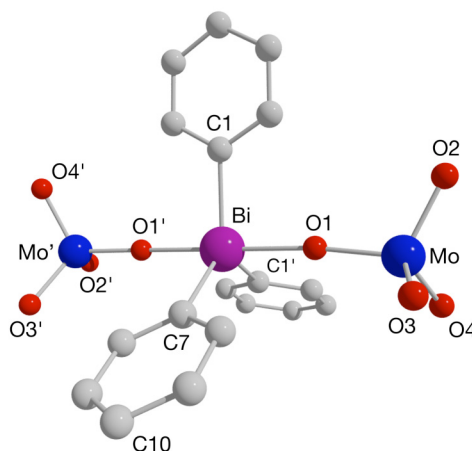
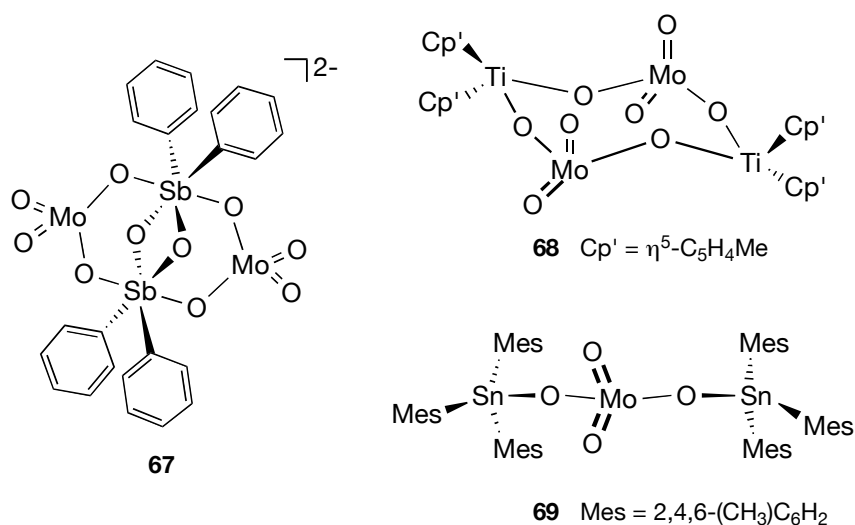


Abbildung 20. Molekülstruktur von **x**<sub>11</sub>. Die Tetrabutylammoniumkationen und alle Wasserstoffatome wurden einer besseren Übersicht zuliebe weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–O1 2.169(3), Bi–C1 2.222(4), Bi–C7 2.219(6), Mo–O1 1.839(3), Mo–O2 1.734(2), Mo–O3 1.739(4), Mo–O4 1.730(3); O1–Bi–O1' 179.7(2), Mo–O1–Bi 173.6(2), O1–Mo–O2 110.2(2), O1–Mo–O3 109.7(2), O1–Mo–O4 109.7(2), O2–Mo–O3 108.7(3), O2–Mo–O4 108.9(2), O3–Mo–O4 109.7(2), C1–Bi–C1' 115.2(2), C1–Bi–C7 122.4(2), C1–Bi–O1 89.2(2), C1–Bi–O1' 90.6(2), C7–Bi–O1 90.16(8).

### Analytische Charakterisierung von $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_3)_2]$ **x**<sub>11</sub>

Das Bismutatatom befindet sich im Zentrum einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide, in der die apikalen Positionen wie erwartet von den elektronegativen Sauerstoffatomen der Molybdationen besetzt werden (*vide* 4.2.1). Eine kristallographische  $C_2$ -Achse verläuft durch die Atome C10, C7 und Bi. Die Sauerstoffatome sind linear angeordnet (O1–Bi–O1' 179.7(2)°) und stehen nahezu senkrecht auf der äquatorialen Ebene, in der sich die Phenylsubstituenten befinden (O–Bi–C 89.2(2)–90.6(2)°). Die Bi–O Abstände sind in **x**<sub>11</sub> etwas kürzer als in **x**<sub>1</sub> (2.169(3) Å; **x**<sub>1</sub>: 2.198(6), 2.204(6) Å). Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Abwesenheit der Cp\*-Liganden sein, welche in **x**<sub>1</sub> eine weitere Annäherung des Organomolybdatfragments an das Bismutzentrum durch abstoßende Wechselwirkungen mit den Phenylsubstituenten verhindert haben könnten. Dennoch ist der Unterschied in den Bindungslängen so groß nicht, und für einen Vergleich mit Bi–O Bindungen literaturbekannter Verbindungen sei auf die Diskussion der Molekülstruktur von **x**<sub>1</sub> verwiesen (4.2.1). Trotz der Vielzahl heterometallischer Komplexe und Heteropolymolybdate, die das MoO<sub>4</sub>-Strukturfragment enthalten, scheint **x**<sub>11</sub> das einzige Beispiel für eine Verbindung zu sein, in der diskrete MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen über jeweils nur ein Sauerstoffatom an ein zweites Metallatom gebunden sind. Die Mo–O Einfachbindungen betragen 1.839(3) Å und sind damit mit denjenigen in **x**<sub>1</sub> vergleichbar (1.835(5), 1.822(5) Å). In der verwandten Verbindung  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_2\text{SbO}(\mu\text{-MoO}_4)]_2$  **67**, die aus Ph<sub>3</sub>SbBr<sub>2</sub> und einem Überschuss  $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$  erhalten wurde, sind die beiden Antimonzentren über je zwei Oxoliganden und MoO<sub>4</sub>-Einheiten verbrückt (Schema 52). Im Gegensatz zu **x**<sub>11</sub> sind die Mo–O–Sb Bindungen

jedoch gewinkelt ( $115.9(1)$ ,  $115.5(5)^\circ$ ).<sup>137</sup> Die beiden Mo–O Einfachbindungen in **67** betragen  $1.832(3)$  und  $1.827(3)$  Å und sind damit praktisch gleich lang wie in **xI**.



Schema 52. Heterometallische Komplexe mit Molybdateinheit.

Weitere (niedermolekulare) Beispiele für heterometallische Komplexe mit diskreten  $\text{MoO}_4$ -Einheiten sind der tetrametallische Komplex  $[\text{MeCp}_2\text{Ti}(\mu\text{-MoO}_4)]_2$  **68** und das Trimesitylzinnmolybdat  $[(\text{Mes}_3\text{Sn})_2\text{MoO}_4]$  **69**. In **68** sind die Mo–O–Ti Einheiten gewinkelt ( $155.7(2)^\circ$ ) und die Mo–O Bindungen mit  $1.805(3)$  und  $1.803(3)$  Å etwas kürzer als in **xII**.<sup>138</sup> In **69** sind die Mo–O Bindungen fast gleich lang wie in **xII** ( $1.811(3)$  Å), zudem sind die Mo–O–Sn Einheiten (wie in **xII**) nahezu linear ( $172.5(2)^\circ$ ).<sup>139</sup> Die beiden negativen Ladungen in **xII** werden über die terminalen Sauerstoffatome delokalisiert, so dass die zugehörigen Mo–O Bindungen sich in ihrer Länge alle sehr ähnlich sind (Mo–O2  $1.734(2)$ , Mo–O3  $1.739(4)$ , Mo–O4  $1.730(3)$  Å). Sie sind aber länger als „echte“ Mo=O Doppelbindungen wie beispielsweise die in **xI** ( $1.706(6)$ – $1.728(6)$  Å) oder **67**–**69** ( $1.696(4)$ – $1.717(3)$  Å).

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **xII** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; *vide* 8.B) werden ein Dublett bei 8.45 ppm für die sechs *ortho* Protonen sowie zwei Triplets bei 7.62 und 7.42 ppm für die sechs *meta* bzw. drei *para* H-Atome der Phenylringe detektiert. Die *o*-CH Resonanz erscheint in **xII** bei wesentlich tieferem Feld als bei **xI** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 8.05 ppm). Dies könnte eine Folge der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse und höheren positiven Polarisierung des Bismutatoms in **xII** sein. Ferner werden vier Signalgruppen für die Protonen der Tetrabutylammoniumkationen detektiert.

Im IR-Spektrum von **xII** (KBr; *vide* 8.B) fallen im Bereich, in dem  $\nu^{\text{M-O}}$  Streckschwingungen erwartet werden können, zwei intensive und breite Absorptionsbanden auf. In Analogie zur Zuordnung der Schwingungsbanden von  $\text{XMoO}_3^-$ -Spezies wie z.B.  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_3\text{SiOMoO}_3]$  wird eine schwache Absorption bei  $909\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu^{\text{MoO}_3}(\text{A}_1)$ -, die starke Bande bei  $871\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu^{\text{MoO}_3}(\text{E})$ - und die zweite starke Bande bei  $738\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu^{\text{Bi-OMo}}$ -Mode zugeordnet.<sup>140</sup>



### Theoretische Analyse der Bi–O–Mo Bindungen in **xii**

Um eine Erklärung für die lineare Anordnung der Bi–O–Mo Gruppierung in **xii** zu finden, wurde die elektronische Struktur des Komplexes von *M. Brandt* mittels quantenchemischer DFT-Methoden auf dem B3LYP/Lan12dz Niveau analysiert, wobei die Kristallstruktur von **xii** als Ausgangspunkt einer Geometrieoptimierung eingesetzt wurde.<sup>80</sup> Da in der rechnerisch ermittelten Molekülstruktur (*vide* 8.F) die Bindungslängen im Mittel nur um 2.1% von den experimentell bestimmten Werten abweichen, kann davon ausgegangen werden, dass **xii** auf dem gewählten Niveau angemessen beschrieben wird und die Informationen, die von der auf diese Weise ermittelten Wellenfunktion abgeleitet werden können, zuverlässig sind.<sup>†</sup> In Anbetracht der Ergebnisse dieser Rechnungen ist es wahrscheinlich, dass die lineare Bi–O–Mo Anordnung die Konsequenz einer eher elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Einheiten und dem Bismutzentrum ist. Für das Sauerstoffatom ergab sich eine Atomladung von  $-1.142$ , während für das Bismutatom eine Ladung von  $+2.497$  gefunden wurde (*natural atomic charges*). Dies deutet auf eine eher ionische Bindung zwischen den beiden Atomen hin, welche aufgrund ihres ungerichteten Charakters die beobachtete Geometrie zur Folge hat. Das Vorliegen einer ionischen Bindung zwischen der  $\text{Ph}_3\text{Bi}$ - und  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Einheit steht in Einklang mit dem eingangs besprochenen *HSAB*-Konzept, welches zwischen härter werdenden Säure/Base Paaren eine zunehmend ionische Bindung voraussagt. Das  $\text{Bi}^{3+}$ -Ion wird als mittelstarke Lewis-Säure klassifiziert und gleiches sollte auch für die  $\text{Ph}_3\text{Bi}^{2.5+}$ -Einheit in **xii** gelten.<sup>110</sup> Setzt man eine ähnliche Ladung auch für das Triphenylbismutfragment in **xi** voraus, so würden die unterschiedlichen Bi–O–Mo Geometrien in **xi** und **xii** vor allem auf dem Härteunterschied der Molybdateinheiten fundieren. Die Koordination des elektronenreichen  $\text{Cp}^*$ -Liganden an das  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Zentrum sollte dem  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Ion einen im Vergleich zum Dianion  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  etwas weicheren Charakter verleihen. Dadurch verringert sich der Energieunterschied der wechselwirkenden Orbitale und die Bindung in **xi** ist eher kovalent und dementsprechend abgewinkelt.<sup>‡</sup>

#### 4.2.3 Reaktionen von $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$ mit Bismut(III)-Ausgangsstoffen

Mit der Isolierung der  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Bi}^{\text{V}}$ -Komplexe **xi** und **xii** war der Zugang zu Molekülen mit sauerstoffverbrückten Molybdän- und Bismutzentren erstmalig gefunden. Auch die in der

<sup>†</sup> Die etwas höhere Symmetrie in der theoretisch ermittelten (Gasphasen)Struktur ( $\text{D}_{3h}$ ) dürfte auf das Wegfallen der bei der Kristallisation wirkenden Packungskräfte zurückzuführen sein.

<sup>‡</sup> Im Fall von  $(\text{NBu}_4)[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  (**xiv**) wurde die kovalente Natur der (gewinkelten) Bi–O–Mo Bindungen mittels quantenmechanischer Rechnungen bestätigt (*vide* 4.2.6).

Mo/Bi-Alkoxidchemie entwickelte Abschirmungsstrategie hatte sich bewährt. In **xi** und **xii** ist der harte [Bi–O–MoO<sub>2</sub>]-Metalloxokern gleichsam durch die weichen organischen Liganden C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder Cp\* umhüllt. Das nächste Ziel bestand nun in der Variation der Oxidationsstufe am Bismutatomb. Zwar weisen manche Autoren auch Bi<sup>V</sup>-Ionen eine aktive Rolle im SOHIO-Prozess zu,<sup>4,141</sup> die große Mehrheit jedoch hält ausschließlich Bi<sup>III</sup>-Spezies für katalytisch wirksam,<sup>1</sup> so dass demzufolge ein [Bi<sup>III</sup>–O–Mo<sup>VI</sup>]-Komplex hergestellt werden sollte. In Analogie zu den Reaktionen, die zur Isolierung von **xi** und **xii** geführt hatten, schien eine Vielzahl von Organobismut(III)halogeniden als Ausgangsstoffe einsetzbar zu sein, und die Verwendung der leicht zugänglichen Bromide Ph<sub>2</sub>BiBr, PhBiBr<sub>2</sub> und BiBr<sub>3</sub> versprach Zugang zu einer breiten Palette heterometallischer Mo<sup>VI</sup>/Bi<sup>III</sup>-Oxokomplexe. Ein Vorteil des „anorganischen“ Molybdat (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>] **9** gegenüber dem „metallorganischen“ Molybdat (NBu<sub>4</sub>)[Cp\*MoO<sub>3</sub>] ist seine einfache Darstellbarkeit über eine einstufige Reaktion aus MoO<sub>3</sub> und (NBu<sub>4</sub>)OH. Da sich in **xii** bereits die Anwesenheit der Phenylliganden am Bismutatomb als ausreichend abschirmend für eine Isolierung der Verbindung erwiesen hatte, wurde für die Synthese von Mo<sup>VI</sup>–O–Bi<sup>III</sup> Bismutmolybdaten zunächst ausschließlich **9** eingesetzt. In Tabelle 3 sind diese Reaktionen zusammengefasst. In keinem Fall konnten die gewünschten Produkte isoliert werden.

Tabelle 3. Reaktionen zwischen (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>] und Bi<sup>III</sup>-Verbindungen.

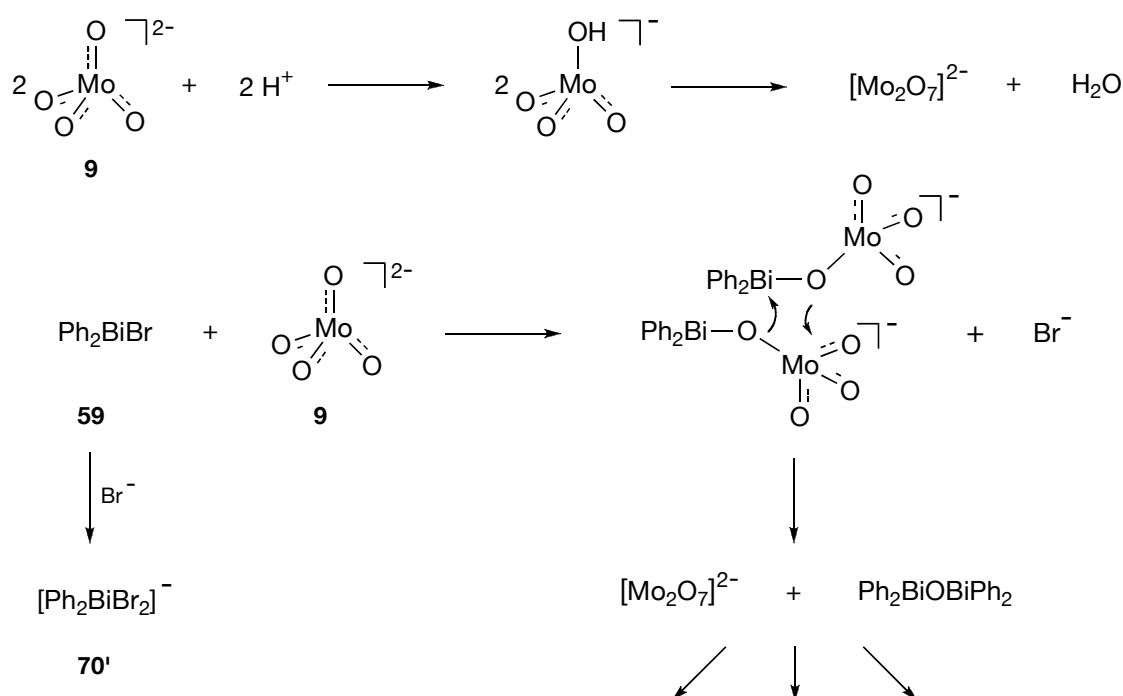
	Ansatz	Identifizierte Produkte	Analytische Evidenz für weitere Reaktionsprodukte
1.	Ph <sub>2</sub> BiBr / (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [MoO <sub>4</sub> ] (2:1)	(NBu <sub>4</sub> )[Ph <sub>2</sub> BiBr <sub>2</sub> ] <sup>a,b,c</sup> <b>70</b> (NBu <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [α-Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>b,c,†</sup> (NBu <sub>4</sub> )Br <sup>b</sup> Ph <sub>3</sub> Bi <sup>a,b</sup>	Nein
2.	Ph <sub>2</sub> BiBr / (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [MoO <sub>4</sub> ] (1:1)	(NBu <sub>4</sub> )[Ph <sub>2</sub> BiBr <sub>2</sub> ] <sup>a,b</sup> <b>70</b> (NBu <sub>4</sub> )Br <sup>b</sup>	Identifizierung einer vermeintlichen OH-Schwingungsbande (IR). Unbekanntes Signalmuster im Bereich für M–O Absorptionen (IR).
3.	PhBiBr <sub>2</sub> / (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [MoO <sub>4</sub> ] (1:2)	(NBu <sub>4</sub> )[Ph <sub>2</sub> BiBr <sub>2</sub> ] <sup>a,b</sup> <b>70</b> (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>b,c</sup> (NBu <sub>4</sub> )Br <sup>c</sup> Ph <sub>3</sub> Bi <sup>a,b</sup>	Nein
4.	PhBiBr <sub>2</sub> / (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [MoO <sub>4</sub> ] (1:1)	(NBu <sub>4</sub> )[Ph <sub>2</sub> BiBr <sub>2</sub> ] <sup>a,b</sup> <b>70</b> (NBu <sub>4</sub> )[PhBiBr <sub>3</sub> ] <sup>a</sup> (NBu <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [α-Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>b,†</sup> (NBu <sub>4</sub> )Br <sup>b</sup>	Nein
5.	BiBr <sub>3</sub> / (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [MoO <sub>4</sub> ] (1:2)	(NBu <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [α-Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>b,c</sup> (NBu <sub>4</sub> )Br <sup>b</sup>	Nein. Eine bismuthaltige Komponente muss allerdings noch vorhanden sein. Vermutlich handelt es sich um ein Haloanion [BiBr <sub>x</sub> ] unbekannter Formel. <sup>142</sup>

<sup>a</sup> NMR; <sup>b</sup> IR; <sup>c</sup> Kristallstrukturanalyse; <sup>†</sup> eine zweite polymorphe Form ist [β-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4–</sup>.

Die Reaktionen zwischen den Bromiden Ph<sub>r</sub>BiBr<sub>3–r</sub> (r = 0 – 2) und **9** verliefen in allen Fällen uneinheitlich und führten in erster Linie zu Bismut-Haloanionen bzw. kondensierten Molybda-

ten. Die Entstehung der Haloanionsalze  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]$  **70** und  $(\text{NBu}_4)[\text{PhBiBr}_3]$  kann auf die Reaktion von zunächst gebildetem  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  mit noch unverbrauchtem Bismutausgangsstoff zurückgeführt werden (Schema 53). In der chemischen Literatur wurde die Synthese derartiger Verbindungen mittels dieses Reaktionstyps bereits beschrieben:<sup>143</sup> So reagiert  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  mit  $(\text{PPh}_4)\text{Br}$  zu  $(\text{PPh}_4)[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]$ ,<sup>143a</sup> und das in 4. gebildete  $(\text{NBu}_4)[\text{PhBiBr}_3]$  wurde analog aus  $\text{PhBiBr}_2$  und äquimolaren Mengen  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  erhalten.<sup>143b,†</sup> Die Entstehung der Bismut-Bromoanionen setzt also die vorherige Bildung von  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  voraus, und letzteres konnte in einigen Fällen auch im Produktgemisch identifiziert werden. Die beabsichtigte Metathesereaktion ist demnach wohl zunächst erfolgt; allerdings scheinen parallel ablaufende Reaktionen eine Isolierung von Produkten wie  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_3)]$  zu verhindern. Die Bildung höherkerniger Molybdate mag zunächst verwundern. Letztere bilden sich im Allgemeinen beim Ansäuern leicht alkalischer Lösungen von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ -Ionen. Durch die Anwesenheit von  $[\text{H}^+]$ -Ionen werden Kondensationsreaktionen eingeleitet, deren Ausmaß mit fallendem pH-Wert ansteigt (Schema 53). Werden die Protonen nicht wie üblich als Brønsted- sondern als Lewis-Säuren angesehen, wird die Bildung von  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  oder  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  in 1.–5. (Tabelle 3) verständlich: Die stark lewissauren  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Spezies induzieren, analog zu den  $[\text{H}^+]$ -Ionen in wässriger Lösung, die Kondensation der einfachen Molybdationen zu polynuklearen Spezies, welche bei den in Tabelle 3 aufgelisteten Reaktionen in Form der gut auskristallisierenden Tetrabutylammoniumsalze des Di- bzw. Oktamolybdats isoliert wurden.<sup>144</sup> Es besteht allerdings keine Klarheit darüber, welche Faktoren das Ausmaß der Kondensation bestimmen, d.h. warum genau  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  in 1., 4. und 5. bzw.  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  in 3. gebildet wird. Ferner konnte keine Bismutoxo-Spezies identifiziert werden, die der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  im Fall wässriger Lösungen entsprechen würde. Die Entstehung von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  (1., 3.) und  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]$  (3./4.) ist ein Hinweis darauf, dass unter Umständen auch Umverteilungsreaktionen ablaufen, welche in der Chemie des Bismuts nicht ungewöhnlich sind.<sup>145,146</sup>

† Dieses Reaktionsverhalten der Arylbismutbromide wurde in eigenen Versuchen bestätigt: Suspensionen von  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  bzw.  $\text{PhBiBr}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden mit einem Äquivalent  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  versetzt, was in beiden Fällen zur Bildung einer klaren Lösung führte. Die daraus isolierten Feststoffe erzeugten identische  $^1\text{H-NMR}$  Spektren wie die in Tabelle 3 angenommenen Produkte  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_r\text{BiBr}_{4-r}]$  ( $r = 1, 2$ ).

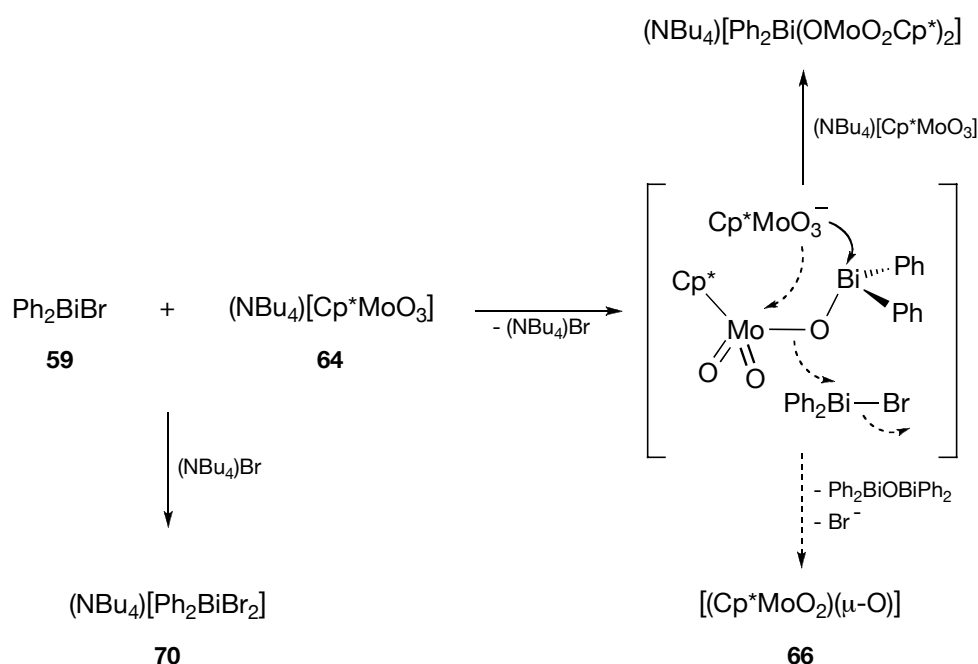


Schema 53. Mögliche Reaktionen im System  $\text{Ph}_2\text{BiBr}/[\text{MoO}_4]^{2-}$  und Analogie zur protonenvermittelten Molybdat-kondensation.

#### 4.2.4 Synthese von $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$ XIII

Nachdem die Versuche, ausgehend von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$  **9** und Phenylbismut(III)bromiden  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$  Komplexe darzustellen, gescheitert waren, wurde gehofft, dass Reaktionen unter Verwendung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  **64** erfolgreicher verlaufen würden. Um eine möglichst große organische Abschirmung der Metallkerne zu gewährleisten, wurde **64** mit äquimolaren Mengen  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  **59** in THF zur Reaktion gebracht. Analog zur Reaktion von  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  mit **64** (*vide* 4.2.1) bildete sich eine zitronengelbe Lösung. Die Reaktionsmischung wurde bei der Aufarbeitung in einen hellgelben und einen gelben Feststoff aufgetrennt.  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie und Röntgenbeugung am Einkristall zeigten, dass es sich bei der hellgelben Substanz um das Salz  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]$  **70** handelte, dessen Bildung bereits in Reaktionen zwischen **59** und **9** beobachtet worden war (*vide* 4.2.3). Die  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Analyse der gelben Komponente zeigte die Entstehung eines weiteren bismuthaltigen Produktes an. Es wurden ein zweiter aromatischer Signalsatz, Resonanzen für das  $(\text{NBu}_4)^+$ -Ion und zwei Singulets detektiert, die anhand ihrer chemischen Verschiebung  $\text{Cp}^*$ -Liganden zugeordnet werden können. Die intensitätsschwächere dieser beiden Resonanzen ließ sich dem bekannten Organomolybdat  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$  **66** zuordnen, was in der Folge auch durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Die Isolierung von **70** deutet darauf hin, dass die beabsichtigte Metathesereaktion am Bismutzentrum unter Freisetzung von  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  zumindest in einem gewissen Ausmaß stattgefunden haben muss, doch führte Abfangen des entstandenen  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  durch unverbrauchtes  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  zu einem uneinheitlichen Reaktionsverlauf. Es stellt sich natürlich die Frage, welche Reaktionsprodukte neben den beiden eindeutig identifizierten noch entstanden waren. Prinzipiell könnte (nach Abfangen von **59** mit  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$ ) überschüssiges **64** mit zunächst gebildetem (Zielmolekül!)  $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)]$  zu  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  reagiert haben.<sup>†</sup> Die Bildung von **66** könnte analog zu den Reaktionen von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  zu mehrkernigen Molybdaten (*vide* 4.2.3) lewissauer induziert worden sein. Mit der  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -vermittelten Kondensation zweier  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Einheiten ginge aber auch die Bildung einer Bismut(III)oxospezies einher, auf die es allerdings keine eindeutigen analytischen Befunde gibt. Auf Basis spektroskopischer Daten und der Identifikation von **70** und **66** sind in Schema 54 mögliche Reaktionen im System  $\text{Ph}_2\text{BiBr}/(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  formuliert.



Schema 54. Mögliche Reaktionen im System  $\text{Ph}_2\text{BiBr}/(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ .

Zentrale Ursache für den uneinheitlichen Reaktionsverlauf scheint die hohe Lewis-Acidität der  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Verbindungen (*vide supra*) in Kombination mit der problemlosen Ausbildung hypervalenter Spezies wie  $[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]^-$  zu sein.<sup>‡</sup> In der Folge wurde deswegen der Einsatz alternativer

<sup>†</sup> Basis für diese Annahme ist die spätere Isolierung der Verbindung  $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  (**xiv**), die ein ähnliches  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zeigt wie die gelbe Substanz (*vide* 4.2.6).

<sup>‡</sup> Der Begriff *Hypervalenz* wird für Moleküle angewendet, die die Oktettregel verletzen, d.h. mehr Valenzelektronen haben als Valenzorbitale vorhanden sind.

Bismutverbindungen angestrebt, in denen die Lewis-Acidität des Bismut(III)zentrums durch die Koordination zusätzlicher Donoratome etwas abgepuffert sein sollte. Aus der Vielzahl bekannter hypervalenter 10-Bi-4 Komplexe,<sup>†,147</sup> in denen zusätzliche Donoratome an ein Bismutzentrum koordinieren, wurden die Komplexe  $[(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiCl}]$  **60**<sup>120e</sup> und  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  **71**<sup>145</sup> ausgewählt, um mit dem Organomolybdatesalz **64** zur Reaktion gebracht zu werden. Die Arylsubstituenten in **60** enthalten zwei potentielle Donorfunktionen, um die lewisacide Koordinationsstelle *trans* zum Chloroliganden (*vide supra*) koordinativ abzusättigen und in der Kristallstruktur von **60** ist in der Tat die intramolekulare Koordination eines N-Atoms an das Bismutzentrum erkennbar.<sup>120e</sup> **71** schien besonders für eine erfolgreiche Reaktion geeignet zu sein: Das wenig nukleophile Triflatanion koordiniert nur sehr schwach an das Bismutatome, so dass für **71**, ähnlich wie in den strukturell charakterisierten Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]^+\text{X}$  ( $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ ),<sup>148</sup> das Vorliegen einer kationischen, donorstabilisierten Bismutspezies angenommen wurde.<sup>145</sup> Die geringe Donorstärke von  $\text{OTf}^-$  sollte im Falle der Eliminierung von  $(\text{NBu}_4)\text{OTf}$  bei einer Metathesereaktion die Ausbildung einer ionischen Bismutspezies  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OTf})_2]^-$  erschweren und somit eine besonders unerwünschte Nebenreaktion eliminieren.<sup>‡,149</sup>

Bei der Reaktion zwischen **60** und **64** erfolgte keine auffällige Farbänderung und nach zweistündiger Reaktion lagen, wie nach der Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR Spektrums festgestellt werden konnte, im Reaktionsgemisch hauptsächlich die Reaktanden und etwas  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_5]$  vor. Ein neues  $\text{Cp}^*$ -Signal und ein neuer Satz aromatischer Resonanzen wiesen auf die Entstehung unbekannter Verbindungen hin. Da sich die Zusammensetzung der Reaktionsmischung auch nach weiteren 18 Stunden Reaktionszeit nicht mehr wesentlich änderte und eine Trennung des Gemisches ohne großen Aufwand nicht möglich war, wurden die Produkte, welche die neuen <sup>1</sup>H-NMR Resonanzen erzeugten, nicht näher charakterisiert. Fest steht jedoch, dass bei Verwendung von **60** die Reaktivität des Bismutzentrums gegenüber dem Nukleophil **64** im Vergleich zu  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  merklich herabgesetzt wird, so dass die *intramolekulare* Koordination eines N-Donoratoms zu stark ist und das  $\sigma^*(\text{Bi-Cl})$  Orbital für eine Substitutionsreaktion nicht mehr zugänglich ist.

Die Reaktion äquimolarer Mengen von **71** und **64** in THF führte zu einer gelben Lösung, aus welcher nach Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  ein gelber Feststoff kristallisierte. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegte die erfolgreiche Synthese von  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$  **xiii**, dem ersten  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$ -Komplex (Schema 55).

<sup>†</sup> Zur *N-X-L* Nomenklatur: ein Zentralatom *X* mit *N*-Valenzelektronen und *L* Liganden.<sup>147</sup>

<sup>‡</sup> Es sind bisher keine Bismutatkomplexe  $[\text{R}_2\text{Bi}(\text{OTf})_2]^-$  mit dem Triflatliganden bekannt, allerdings wurde trotz der ebenfalls sehr geringen Nukleophilie des Anions  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  der Trifluoracetatkomplex  $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]^-$  isoliert und strukturell charakterisiert.<sup>149</sup>



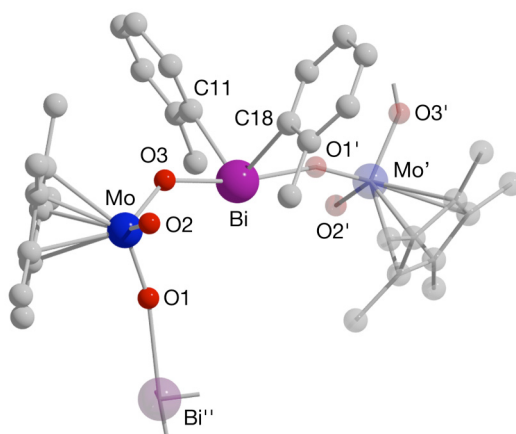
Schema 55. Synthese von  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{-O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$  **XIII** mit  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{-O-Bi}^{\text{III}}$  Strukturelement.

In diesem Fall ist die Salzmetathesereaktion wie erwartet erfolgt, und das Produkt kann in guten Ausbeuten isoliert werden. Aufgrund seiner polymeren Struktur ist **XIII** in den gängigen organischen Lösungsmittel nur schwach löslich, was seine Isolierung ungemein erleichtert.

### Analytische Charakterisierung von $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{-O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$ **XIII**

In **XIII** werden eine  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ - und eine  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}]^+$ -Einheit über ein Sauerstoffatom kovalent miteinander verknüpft (Abbildung 21). Das (hypothetische) Molekül  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{-O-MoO}_2\text{Cp}^*)]$  ist lewisamphoter, da es auf der einen Seite über ein saures  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentrum verfügt, während auf der anderen Seite lewisbasische  $\text{Mo}=\text{O}$  Sauerstoffatome vorhanden sind. Folglich treten intermolekulare Lewis-Säure/Base Wechselwirkungen auf, die ähnlich wie in  $[\text{Ph}_2\text{BiCl}]_n$ <sup>120a</sup> und anderen  $[\text{R}_2\text{BiX}]_n$ -Komplexen<sup>52</sup> zur Bildung eines kettenförmigen Koordinationspolymers mit *pseudo* trigonal-bipyramidalen bzw. wippenförmiger Anordnung der Liganden um das Bismutzentrum führen. Während die Kohlenstoffatome der Tollyliganden die äquatorialen Positionen besetzen, sind die Sauerstoffatome apikal angeordnet. Der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen ( $\text{O1'-Bi-O3}$   $170.46(9)^\circ$ ) liegt nahe am idealen Wert von  $180^\circ$ . Andererseits ist der Winkel zwischen den *ipso* Kohlenstoffatomen ( $\text{C11-Bi-C18}$ ) mit nur  $94.6(2)^\circ$  erheblich kleiner als für eine trigonale Bipyramide zu erwarten ( $120^\circ$ ). Solche kleinen Winkel sind in der Strukturchemie der schweren Hauptgruppenelemente nicht ungewöhnlich und können auf zweierlei Weise gedeutet werden: Beschreibt man die Ligandensphäre als *pseudo* trigonal-bipyramidal, so muss gemäß des *VSEPR*-Modells ein starker stereochemischer Effekt des freien Elektronenpaares am Bismutatome auf den C-Bi-C Winkel angenommen werden. Alternative Bindungsmodelle, die von nicht-hybridisierten 6p-Orbitalen und einem freien Elektronenpaar mit 6s-Charakter am Bismutatome ausgehen, erscheinen jedoch gleichermaßen plausibel (*vide* 4.2.6). Aufgrund der bei schweren Atomen signifikanten relativistischen Effekte ist das 6s-Orbital stark kontrahiert. Dies führt zu einer Stabilisierung der in ihm befindlichen Elektronen, welche folglich für eine Hybridisierung mit den 6p-Orbitalen nicht zur Verfügung stehen.<sup>53</sup> Bindungen am dreiwertigen Bismutzentrum werden demnach unter Verwendung nahezu reiner p-Orbitale ausgebildet und spitze Bindungswinkel entsprechen somit den Erwartungen. Eine weitere Konsequenz dieser

Dehybridisierung ist die äußerst schwach ausgeprägte Lewis-Basizität dreiwertiger Bismutverbindungen. Im Gegensatz zur reichhaltigen Koordinationschemie der homologen Phosphane sind nur wenige Komplexe bekannt, in denen  $R_3Bi$ -Liganden an Übergangsmetalle koordinieren.<sup>150,151,30</sup>



**Abbildung 21.** Molekülstruktur von **xiii**. Alle Wasserstoffatome und ein kokristallisiertes Molekül Dichlormethan wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–O3 2.310(2), Bi–O1' 2.385(2), Bi–C18 2.237(3), Bi–C11 2.240(3), Mo–O1 1.768(2), Mo–O2 1.720(2), Mo–O3 1.786(2); O3–Bi–O1' 170.46(9), O2–Mo–O1 105.5(2), O2–Mo–O3 105.9(2), O1–Mo–O3 105.4(2), Mo–O1–Bi'' 160.6(2), Mo–O3–Bi 138.0(2), C18–Bi–C11 94.6(2), C18–Bi–O3 89.7(2), C11–Bi–O3 86.6(2), C18–Bi–O1' 82.1(2), C11–Bi–O1' 89.12(2).

Ähnlich wie in **xi** (*vide* 4.2.1) sind die Mo–O–Bi Einheiten gewinkelt (Mo–O1–Bi'' 160.6(2), Mo–O3–Bi 138.0(2)°). Auffallend ist, dass die koordinative Bi–O1' Bindung der Bi...O=Mo Einheit mit 2.385(2) Å nur geringfügig länger ist als die kovalente Bi–O(–Mo) Bindung (Bi–O3 2.310(2) Å). Gleichzeitig sind beide Bindungen aber wesentlich länger als es der Summe der Kovalenzradien der beteiligten Atome entsprechen würde ( $\sum_{r, cov.}(Bi, O) = 2.16$  Å).<sup>52</sup> Diese Beobachtung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die Mo=O...Bi-Wechselwirkung unter starker Beteiligung des  $\sigma^*(Bi-O3)$ -Orbitals als Akzeptororbital am Bismutatome erfolgt und es zur Ausbildung einer sekundären Bindung kommt (*vide supra*). In diesem Fall führt eine starke koordinative O...Bi Wechselwirkung zur Schwächung der kovalenten Bi–O Bindung, und tatsächlich muss man von einer starken Bi...O=Mo Wechselwirkung ausgehen, wenn man Vergleiche mit verwandten Verbindungen anstellt: So liegt in  $[Cl_3Bi \cdots O=V(OC_2H_4OCH_3)_3]_2$  ebenfalls eine Bi...O=M-Einheit vor, der Abstand zwischen dem Bismutzentrum und dem Vanadyl-Sauerstoffatom ist aber mit 2.703 Å sehr lang.<sup>21</sup> Beide Bi–O Bindungen in **xii** sind merklich länger als diejenigen in **xi** (2.198(6), 2.204(6) Å) oder  $Mes_2Bi-O-BiMes_2$  **72** (2.075(8) und 2.064(7) Å).<sup>152</sup> Hierbei sollte aber beachtet werden, dass in **xi** oder **xiii** *trans* zur Bi–O Bindung ein weiteres Sauerstoffatom gebunden ist, während dies in **72** nicht der Fall ist. Vergleichbar lange Bi–O Bindungen wie in **xiii** werden in den  $Bi_3(\mu_3O)$ -Einheiten des kürzlich beschriebenen Bismutoxo-Clusterkations  $[Bi_{22}O_{26}]^{14+}$  gefunden (2.037(8)–2.665(8) Å).<sup>153</sup> Die Bi–O Bindungen in den Mo–O–Bi Struktureinheiten von  $\beta$ -Bismutmolybdat sind mit 2.34(3) bis 2.79(3) Å insgesamt



etwas länger als die in **xiii** gefundenen.<sup>154</sup> Der Abstand des Molybdänatoms zum verbrückenden Sauerstoffatom O3 beträgt 1.786(2) Å und ist damit deutlich kürzer als in [Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] (1.855(6) – 1.894(4) Å,<sup>133</sup> aber eher am längeren Ende des Bereichs von 1.71(3) – 1.78(3) Å, der für die Abstände innerhalb der Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Phase charakteristisch ist.<sup>154</sup> Die beiden Mo=O Abstände in **xiii** unterscheiden sich recht stark voneinander. Die Mo–O2 Bindungslänge ist mit 1.720(2) Å den in [Cp\*Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] gefundenen Abständen (1.667(8) – 1.721(5) Å) vergleichbar; die Mo–O1 Doppelbindung (1.768(2) Å) ist hingegen nur unwesentlich kürzer als die Mo–O3 Einfachbindung. Es ist daher anzunehmen, dass diese beträchtliche Bindungsverlängerung eine Folge der starken Koordination von O1 an das lewissaure Bismutzentrum ist.

Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **xiii** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; *vide* 8.B) entspricht den Erwartungen und lässt drei Multipletts im Verhältnis 2:4:2 für die aromatischen Protonen erkennen. Die *ortho* H-Atome werden bei 8.25 ppm detektiert, das Signal für die Cp\*-Protonen erscheint bei 1.72 ppm. Damit sind die Lagen der Cp\*-Resonanzen in **xi** (1.69 ppm, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und **xiii** sehr ähnlich. Ferner ist ein Singulett für die *ortho* Methylgruppe der Tollylliganden am Bismutatatom zu beobachten. Wird C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, in welchem sich **xiii** verhältnismäßig gut löst, als Lösungsmittel verwendet, ist die *o*-CH<sub>3</sub> Resonanz stark verbreitert und die *ortho* H-Atome erscheinen im Vergleich zur Messung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stark tieffeld verschoben (8.70 ppm).

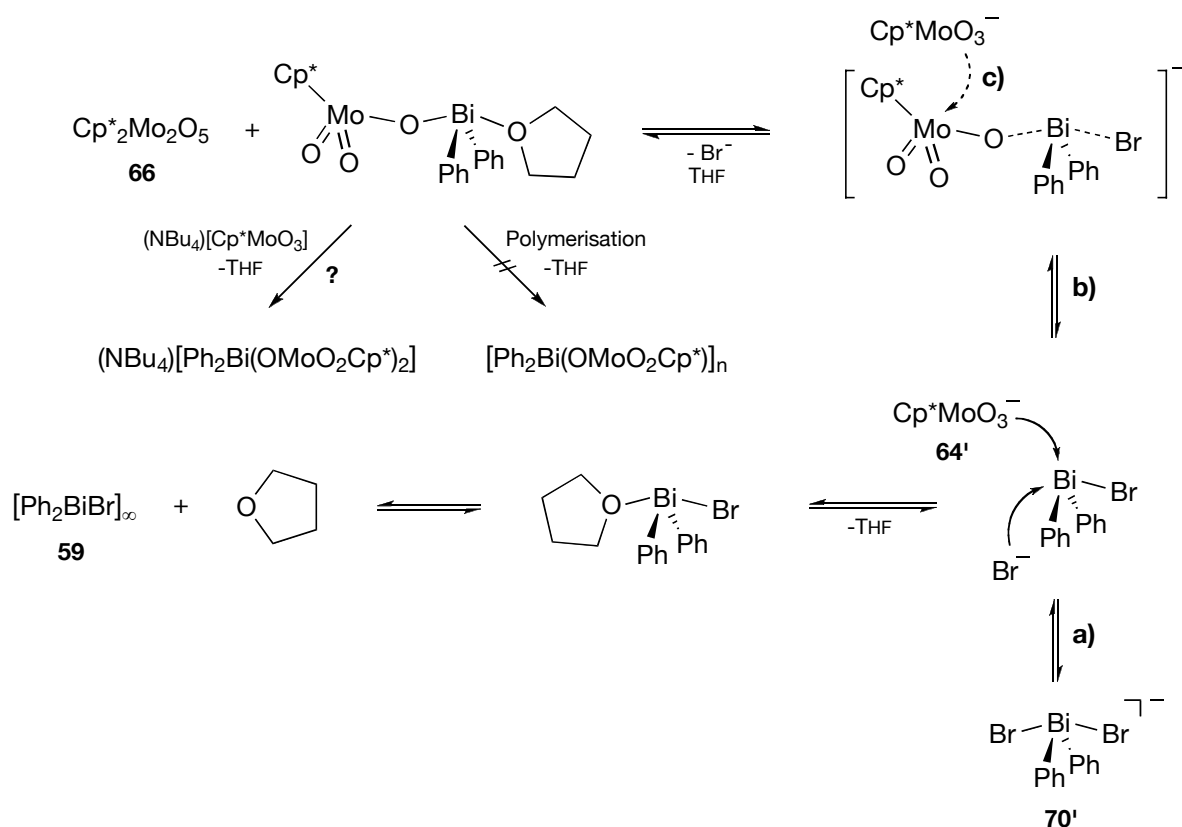
Im IR-Spektrum von **xiii** (KBr; *vide* 8.B) ist ein komplexes Absorptionsmuster im Bereich der  $\nu^{M-O}$  Schwingungen auffällig. Dies dürfte eine Konsequenz der sekundären Bi...O=Mo Bindungen sein, durch welche die lokale Symmetrie der Cp\*MoO<sub>3</sub>-Einheit erniedrigt wird (vgl. IR-Spektrum von **xii**).

### Zusammenfassende Betrachtung der Synthese von Mo<sup>VI</sup>–O–Bi<sup>III</sup> Komplexen

[(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)]<sub>n</sub> ist der erste Komplex mit einem Mo<sup>VI</sup>–O–Bi<sup>III</sup> Strukturelement, der isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte. Die sorgfältige Auswahl der Bismutkomponente führte hier zum Erfolg. Entscheidend ist zum einen die Nukleophilie der im Reaktionsgemisch nebeneinander vorliegenden Komponenten, doch auch der Anwesenheit geeigneter Donoren, die die hohe Lewis-Acidität des Bi<sup>III</sup>-Zentrums moderieren, kommt eine große Bedeutung zu. Die aus den durchgeführten Reaktionen abgeleiteten Erkenntnisse lassen sich wie folgt interpretieren:

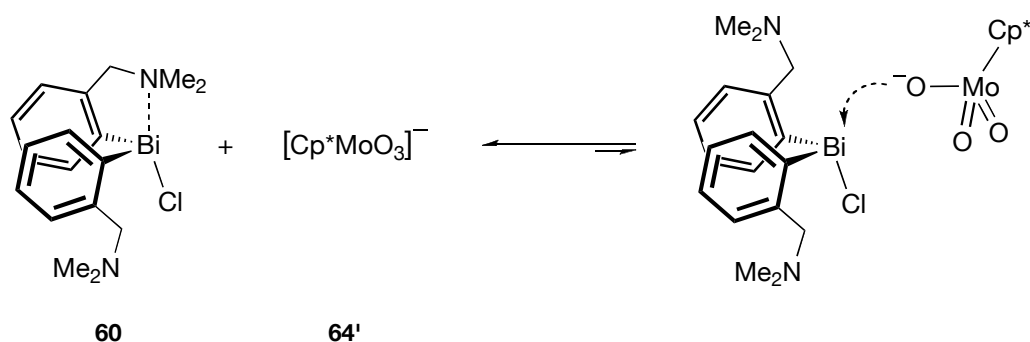
Bei der Reaktion zwischen (NBu<sub>4</sub>)[Cp\*MoO<sub>3</sub>] **64** und Ph<sub>2</sub>BiBr **59** in THF (Schema 56) koordinieren die Lösungsmittelmoleküle verhältnismäßig schwach an Ph<sub>2</sub>BiBr. Gleichzeitig sind die im Zuge der Umsetzung freigesetzten Br<sup>–</sup>-Ionen gute Nukleophile und reagieren mit **59** zum Bromoanion [Ph<sub>2</sub>BiBr<sub>2</sub>]<sup>–</sup> **70'** (a), wodurch ein Teil des Reaktanden **59** verbraucht wird und nicht mehr für eine Reaktion mit **64** zur Verfügung steht. Die Isolierung des Produktes [Ph<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)] dürfte dadurch verhindert werden, dass überschüssiges **64**, analog zur Bildung von **70**, mit dem neutralen Bismutmolybdat zu einem anionischen Bismutmolybdatkomplex wie

beispielsweise  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  weiterreagiert (b). Die Entstehung des Dimolybdates **66** kann durch einen nukleophilen Angriff von **64** an einer an ein  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentrum koordinierten  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Einheit erfolgen (c). Da diese Nebenreaktion aufgrund des sterischen Anspruchs der  $\text{Cp}^*$ -Liganden im Vergleich zu den konkurrierenden Reaktionen kinetisch gehemmt sein dürfte, wird nur eine geringe Menge **66** gebildet.



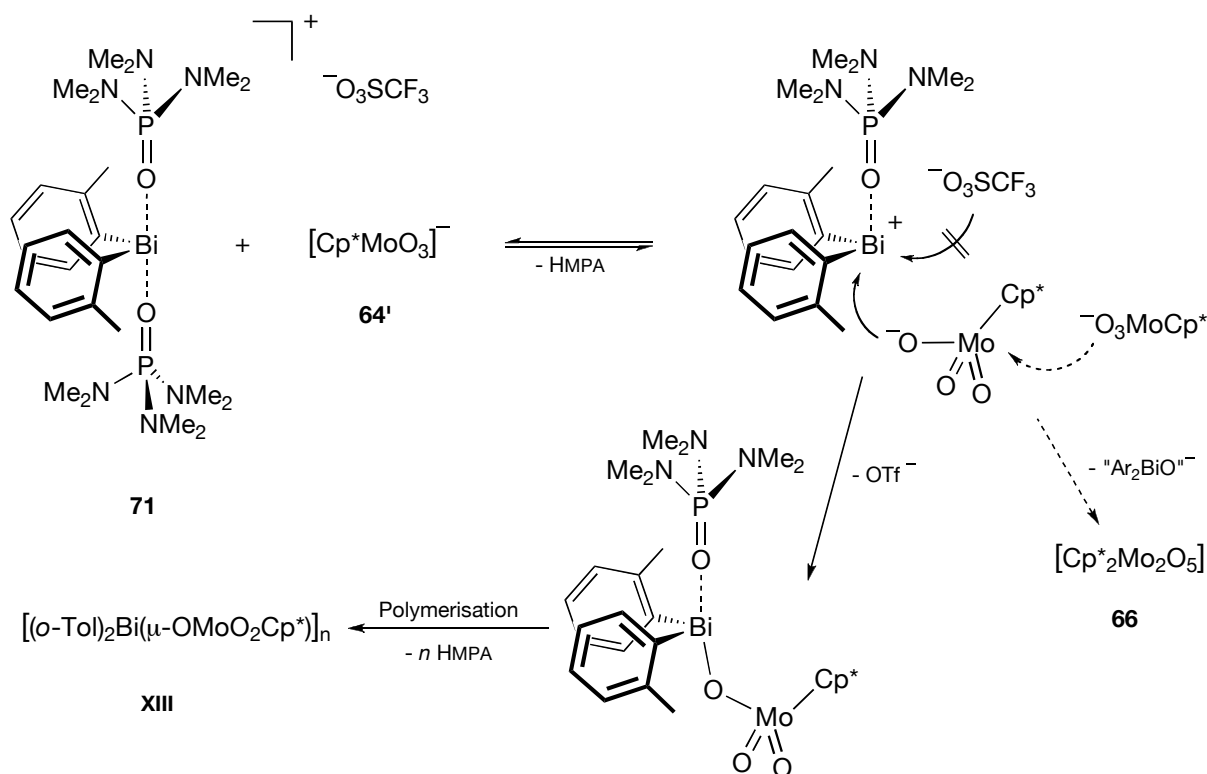
Schema 56. Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  und  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  in THF.

Im Fall der Reaktion von  $[(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BiCl}]$  scheint die intramolekulare Koordination des  $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)$ -Henkels sehr stark zu sein, so dass das für die Einleitung der nukleophilen Substitution notwendige  $\sigma^*(\text{Bi}-\text{Cl})$ -Orbital blockiert ist und die Reaktion mit  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  verlangsamt bzw. verhindert wird (Schema 57).



Schema 57. Wegen der zu starken intramolekularen Koordination der  $(\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ -Funktion an das Bismutzentrum in **60** erfolgt keine Substitution des Chlorids durch **64**.

In  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  liegt aufgrund der geringen Nukleophilie des Triflatanions ein kationisches  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentrum vor. Ein positiv geladenes Bismution weist naturgemäß eine maximal hohe Lewis-Acidität auf; in diesem Fall wird sie aber durch die Koordination zweier HMPA-Liganden moderiert. Die Konkurrenz der drei nukleophilen Spezies HMPA,  $(\text{OTf})^-$  und  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  entscheidet **64** für sich, da die Knüpfung einer kovalenten Bi–OMo Bindung und die Bildung des Salzes  $(\text{NBu}_4)\text{OTf}$  den größten Energiegewinn bedeuten (Schema 58). HMPA-Moleküle können bei Bedarf freiwerdende Koordinationsstellen besetzen und sorgen für einen einheitlichen Ablauf der Reaktion. Die Bildung geringer Mengen **66** dürfte wieder auf eine Nebenreaktion zwischen **64** und dem durch Koordination an das  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentrum aktivierten  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  zurückzuführen sein (*vide supra* Schema 53 „säurekatalysierte Molybdatbildung“).



Schema 58. Das schwach nukleophile Triflatanion stört die Bildung von **XIII** nicht.

Somit können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden, die bei der Synthese weiterer  $\mu$ -Oxo Mo/Bi<sup>III</sup>-Komplexe berücksichtigt werden sollten:

- ★ Der Einsatz von Organobismuthalogeniden sollte vermieden werden, da durch freigesetztes Halogenid die unerwünschte Bildung von Haloanionen  $[R_2BiX_2]^-$  erfolgt.
- ★ intramolekulare Donoratome verlangsamten die Substitutionsreaktion, indem sie die Elektrophilie des Bismutzentrums durch Koordination stark herabsetzen. Es wäre allerdings denkbar, dass durch sorgfältige Auswahl der Donorgruppe die Polymerisation des Produktes (wie es in **xiii** der Fall ist) verhindert werden könnte.

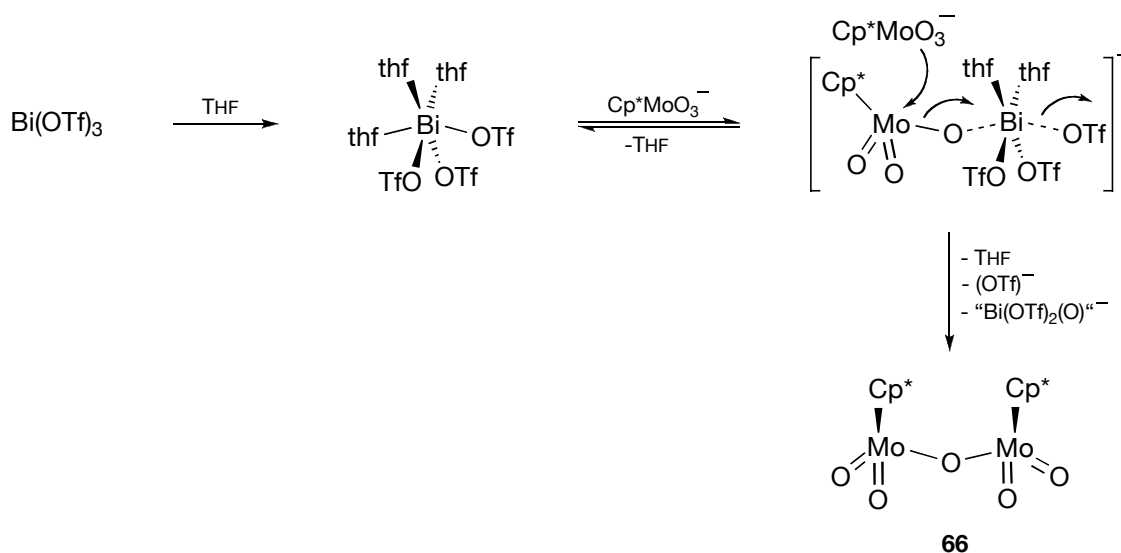
Zur Synthese von zu **xiii** analogen Mo/Bi-Komplexen sollten demnach Organobismuttriflate des Typs  $[Ar_2Bi(hmpa)_2]OTf$  allgemein geeignet sein, welche ausgehend von den entsprechenden Triarylbismutinen  $Ar_3Bi$  in einfacher Weise und mit unterschiedlichen Substitutionsmustern am Arylring zugänglich sind.<sup>145</sup> Ähnlich geeignet sollten auch die verwandten kationischen Bismutkomplexe  $[Ar_2BiL_2]X$  ( $Ar = Ph, p\text{-Tol}, Mes$ ;  $L = HMPA, Py, OPPh_3$ ,  $X = BF_4^-, PF_6^-$ ), sein,<sup>148</sup> die von *N. C. Norman et al.* strukturell untersucht wurden. Eine interessante Perspektive bietet in diesem Zusammenhang das Dikation  $[PhBi(hmpa)_4][PF_6]_2$ ,<sup>148</sup> welches ebenfalls von *Norman* synthetisiert und strukturell charakterisiert wurde. Durch eine analoge Reaktionsführung wie bei der Darstellung von **xiii** sollte mit ihm die Synthese eines neutralen Komplexes möglich sein, dem ein zweifach  $[Cp^*MoO_3]$ -substituiertes Bismutzentrum  $[PhBi(OMoO_2Cp^*)_2]$  als Strukturelement zugrunde liegt.

#### 4.2.5 Reaktion von $Bi(OTf)_3$ und $(NBu_4)[Cp^*MoO_3]$

Für die Synthese von Mo/Bi<sup>III</sup>-Komplexen mit höherem Molybdänanteil schien in Anbetracht der vorteilhaften Eigenschaften von  $[(o\text{-Tol})_2Bi(hmpa)_2]OTf$  auch  $Bi(OTf)_3$  als Ausgangsstoff geeignet zu sein, und seine Reaktion mit  $(NBu_4)[Cp^*MoO_3]$  im Molverhältnis 1:3 wurde sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von HMPA untersucht.

Zugabe von Bismuttriflat zu einer auf  $-80^\circ C$  gekühlten Lösung von **64** in THF führte zu einer orangefarbenen Lösung, deren Farbe schnell nach gelb umschlug. Einengen und Abkühlen auf  $-30^\circ C$  führte zur Bildung gelber Kristalle, bei denen es sich allerdings um  $[Cp^*_2Mo_2O_5]$  **66** handelte, wie sowohl durch Protonenresonanz- als auch Schwingungsspektroskopie nachgewiesen wurde. Eine NMR-Analyse der Mutterlauge verdeutlichte, dass darüber hinaus keine weitere neue  $Cp^*$ -haltige Substanz entstanden war (Schema 59). Dieser Befund bestätigte die bisherige Annahme, dass sich **64** in Gegenwart einer Lewis-Säure in das Dimolybdat **66**

umwandeln kann.<sup>†</sup> Um den Verbleib des Sauerstoffatoms, das bei der Kondensation von **64** zu **66** (formal) freigesetzt wird, zu erklären, muss die Entstehung einer (u.U. interessanten) Bismutoxo-Spezies angenommen werden, deren Natur jedoch leider nicht ermittelt werden konnte.



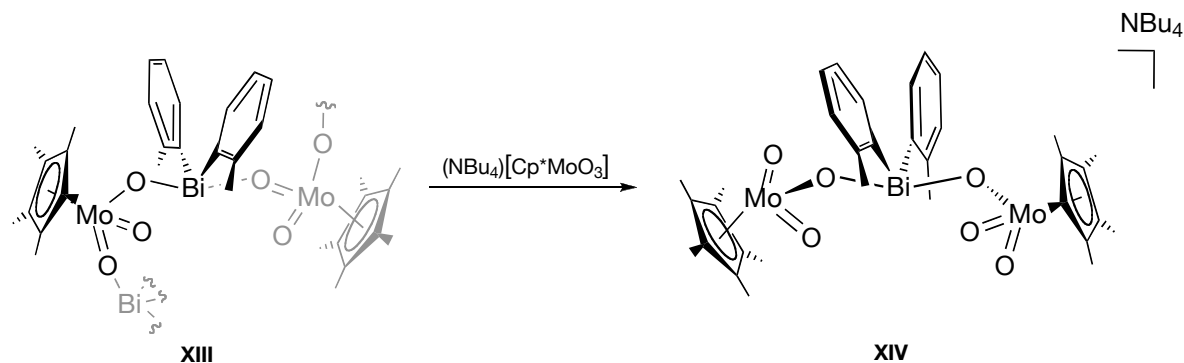
Schema 59.  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  vermittelte Kondensation von  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  zu  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$ .

Für die Isolierung eines 1:3 Bismutmolybdatkomplexes ausgehend von  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  sollte der Zusatz starker (chelatisierender) Donorliganden (z.B. eines Kronenethers) förderlich sein.<sup>109</sup> Unter diesen Bedingungen ist das Bismut(III)zentrum weniger stark lewissauer, wodurch die Geschwindigkeit der Molybdatkondensation herabgesetzt werden dürfte. Es verbliebe somit genügend Zeit für die vollständige Substitution des  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  durch  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ .

#### 4.2.6 Synthese von $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ **xiv**

Vor dem Hintergrund der Bildung von  $(\text{PPh}_4)[\text{Ph}_2\text{BiBr}_2]$  und verwandter Bismutationen waren Versuche zur Synthese eines anionischen  $[\text{Bi-O-Mo}]$  Komplexes ausgehend von **xiii** nahe liegend.<sup>53,143,149</sup> In der Tat führte die Zugabe eines Äquivalents  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  zu einer gelben Suspension von **xiii** in Dichlormethan zur Bildung einer klaren Lösung von  $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xiv** (Schema 60).

<sup>†</sup> Bismuttriflat wird aufgrund seiner lewissauen Eigenschaften in der organischen Synthese zunehmend als Katalysator eingesetzt.<sup>150</sup>



Schema 6o. Darstellung von  $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xiv** durch Addition von  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  an **xiii**.

Die Bildung von **xiv** lässt sich auf die Addition eines  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Anions an das lewissaure  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentrum in **xiii** zurückführen, wobei die polymere Struktur von **xiii** aufgebrochen wird und monomere Einheiten entstehen.

#### Analytische Charakterisierung von $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ **xiv**

Die Molekülstruktur von **xiv** konnte anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden und ist in Abbildung 22 dargestellt.

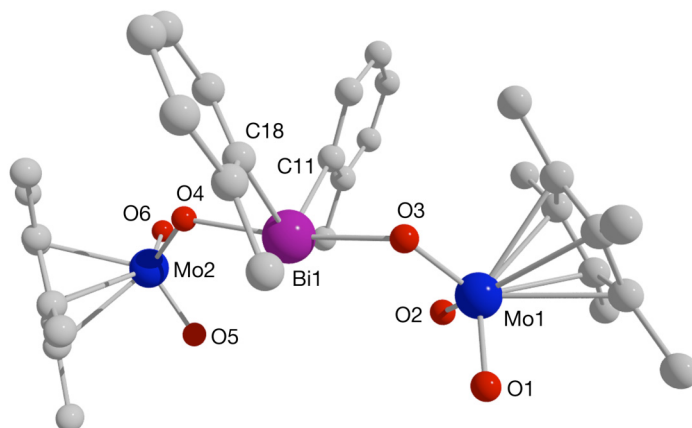


Abbildung 22. Molekülstruktur eines der beiden in der Elementarzelle unabhängig nebeneinander vorliegenden Anionen von **xiv**. Das zugehörige Tetrabutylammoniumkation, alle Wasserstoffatome sowie ein fehlgeordnetes, nicht lokalisierbares Lösungsmittelmolekül wurden weggelassen. Das zweite Anion in der Elementarzelle ist ein Konformer des gezeigten mit nur geringfügig unterschiedlichen Bindungsparametern (*vide* 8.g). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi1–O3 2.331(9), Bi1–O4 2.367(9), Bi1–C11 2.25(2), Bi1–C18 2.27(2), Mo1–O1 1.71(2), Mo1–O2 1.71(2), Mo1–O3 1.80(1), Mo2–O4 1.765(9), Mo2–O5 1.73(2), Mo2–O6 1.73(2); O3–Bi1–O4 170.9(3), Mo1–O3–Bi1 123.6(5), Mo2–O4–Bi1 129.2(5), C11–Bi1–C18 98.9(5), C11–Bi1–O3 88.2(4), C11–Bi1–O4 89.5(4), C18–Bi1–O3 87.9(4), C18–Bi1–O4 83.7(4), O2–Mo1–O1 104.8(6), O2–Mo1–O3 104.0(5), O1–Mo1–O3 108.0(6), O6–Mo2–O5 107.7(6), O6–Mo2–O4 105.6(5), O5–Mo2–O4 104.8(5).

Beim Betrachten der Molekülstruktur von **xiv** sticht sofort seine Ähnlichkeit zu **xiii** ins Auge (Abbildung 23). Wie in **xiii** besetzen zwei Sauerstoffatome der  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden die apikalen Positionen einer  $\psi$ -trigonalen Bipyramide mit äquatorial angeordneten Tollyliganden.

Alternativ kann die Anordnung der Liganden um das Bismutzentrum als disphenoidal bzw. wippenförmig angesehen werden (*vide infra*).<sup>52</sup> Ursache für die strukturelle Ähnlichkeit zwischen **xiii** und **xiv** ist die polymere Natur von **xiii**, die auf der koordinativen Mo=O...Bi Wechselwirkung des  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden zu benachbarten Molekülen beruht (*vide 4.2.4*). Die resultierenden Mo–O–Bi...O=Mo Einheiten ähneln dem Mo–O–Bi–O–Mo Strukturelement in **xiv**.

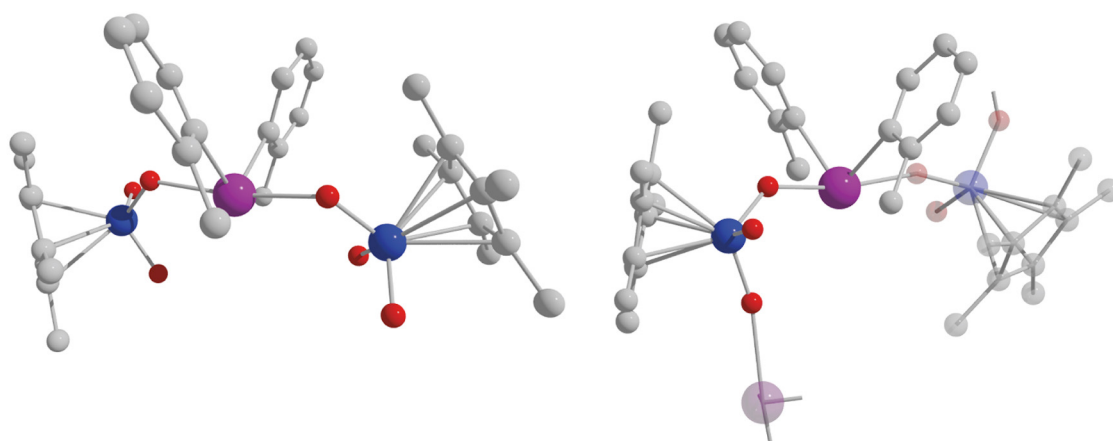


Abbildung 23. Strukturvergleich der Bismutmolybdate **xiv** (links) und **xiii** (rechts).

Parallel zur optischen Ähnlichkeit der Festkörperstrukturen von **xiii** und **xiv** sind auch einige Bindungsparameter sehr ähnlich. So ist der O3–Bi–O4 Winkel in **xiv** nahezu linear ( $170.9(3)^\circ$ ; **xiii**:  $170.46(9)^\circ$ ) und der Winkel, den die *ipso* Kohlenstoffatome der Arylliganden mit dem Bismutatom bilden, recht spitz (C11–Bi1–C18  $98.9(5)^\circ$ ; **xiii**:  $94.6(2)^\circ$ ). Die *trans* Konfiguration der beiden Oxoliganden steht dabei in Einklang mit den Betrachtungen über die Lewis-Acidität von  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Verbindungen (*vide supra*), wonach das  $\sigma^*(\text{Bi}-\text{O})$ -Orbital als Akzeptorfunktion in **xiii** anzusehen ist. Auf die stereochemische Besonderheit, dass die O–Bi–O Achse leicht in Richtung der beiden Tolygruppen abgewinkelt ist, wird in der bindungstheoretischen Analyse hypervalenter 10-Pn-4 Komplexe am Ende dieses Abschnittes näher eingegangen. Die Bi–O Bindungslängen, die in **xiv** gemessen werden (Bi1–O3 2.331(9), Bi1–O4 2.367(9) Å), sind von derselben Größenordnung wie diejenigen in **xiii** (2.310(2), 2.385(2) Å), doch macht sich der Unterschied in der Koordination des „zweiten“  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden bereits an dieser Stelle bemerkbar: Während die beiden Bi–O Bindungen in **xiv** fast gleich lang sind, besteht in **xiii** eine, wenn auch geringe, Differenz. Auffälliger reagieren die Mo–O–Bi Winkel: In **xiv** sind diese Einheiten in etwa gleich stark gewinkelt (Mo1–O3–Bi1  $123.6(5)^\circ$ , Mo2–O4–Bi1  $129.2(5)^\circ$ ), dagegen sind sie in **xiii** sehr verschieden ( $138.0(2)^\circ$ ,  $160.6(2)^\circ$ ). Ein weiterer interessanter Aspekt hinsichtlich der Molekülstrukturen von **xiii** und **xiv** tritt bei Betrachtung der Mo=O Doppelbindungslängen zu Tage. Während in **xiii** innerhalb eines  $\text{Cp}^*\text{MoO}_3$ -Strukturelements nur eines der Sauerstoffatome einen für Mo=O Doppelbindungen charakteristischen Abstand hat (1.720(2) Å) und die Bindung der zweiten Mo=O Einheit durch die koordinative Mo=O...Bi Wechselwirkung etwas verlängert ist (1.768(2) Å), entsprechen die Molybdän-Sauerstoff Abstände in **xiv** tatsächlich auch dem

jeweiligen formalen Bindungsgrad: Die doppelt gebundenen Sauerstoffatome O1, O2, O5 und O6 haben einen geringeren Abstand zu den Mo-Zentren ( $1.71(2) - 1.73(2) \text{ \AA}$ ) als die einfach gebundenen O3 und O4 ( $1.80(1), 1.765(9) \text{ \AA}$ ). An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass in **xiv** zwar keine sekundären Bindungen zu Nachbarmolekülen festgestellt wurden, aber intramolekulare Wechselwirkungen dieses Typs bestehen könnten. Der Abstand zwischen dem Bismutzentrum Bi1 und den Sauerstoffatomen O2 und O5 beträgt  $3.55$  bzw.  $3.71 \text{ \AA}$ . Damit ist er geringer als die Summe der van der Waals Radien dieser beiden Atome ( $\sum_{r,\text{vdW}}(\text{Bi},\text{O}) = 3.9 \text{ \AA}$ ),<sup>52</sup> womit eine Bedingung für solche Wechselwirkungen erfüllt ist. Die zugehörigen Akzeptororbitale wären die beiden  $\sigma^*(\text{Bi}-\text{C})$ -Orbitale; die gemessenen Winkel sind allerdings weit davon entfernt auch nur annähernd linear zu sein ( $\text{O2}-\text{Bi1}-\text{C18 } 138.9, \text{O5}-\text{Bi1}-\text{C11 } 105.5^\circ$ ). In jedem Falle wären diese intramolekularen sekundären Bindungen schwächer als in  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  ( $\text{Bi}\cdots\text{O } 3.129, 3.431 \text{ \AA}$ ) oder verschiedenen Bismut(v)carboxylaten  $\text{R}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{CR}')_2$  ( $\text{Bi}\cdots\text{O } 2.456 - 3.16 \text{ \AA}$ ).<sup>52</sup>

Da sich die Molekülstrukturen von **xiv** und **xiii** trotz der aufgedeckten Unterschiede im Prinzip sehr ähnlich sind, wird an dieser Stelle auf eine vergleichende Betrachtung von **xiv** mit literaturbekannten Verbindungen verzichtet und stattdessen auf die Diskussion der Kristallstruktur von **xiii** verwiesen (*vide* 4.2.4).

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **xiv** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; *vide* 8.B) ist, abgesehen von den vier zusätzlichen Signalen für das Tetrabutylammoniumkation und den Integrationsverhältnissen, demjenigen von **xiii** sehr ähnlich. Signale für die beiden relativ zum Bismutatatom *ortho* ständigen aromatischen Protonen werden bei  $8.29 \text{ ppm}$  detektiert, also nur unwesentlich zu tieferem Feld verschoben als die entsprechende Resonanz in **xiii** ( $8.25 \text{ ppm}$ ). Gleiches gilt für das Singulett der  $\text{Cp}^*$ -Protonen ( $1.68 \text{ ppm}$ ; **xiii**:  $1.72 \text{ ppm}$ ), und lediglich die chemische Verschiebung für die Protonen der *o*- $\text{CH}_3$  Gruppe ist in **xiv** ( $2.54 \text{ ppm}$ ) signifikant bezüglich derjenigen in **xiii** ( $2.45 \text{ ppm}$ ) verschoben. Darüber hinaus ist noch die bessere Auflösung des aromatischen Signalsatzes im Spektrum von **xiv** gegenüber demjenigen von **xiii** anzumerken. Während bei ersterem die erwarteten vier Multipletts einzeln sichtbar sind, überlappen im Spektrum von **xiii** die Resonanzen von zwei der vier nichtäquivalenten Protonen.

War das IR-Spektrum von **xiii** im Bereich der Molybdän-Sauerstoff Streckschwingungen recht komplex, ist das Spektrum von **xiv** wieder etwas überschaubarer (KBr; *vide* 8.B) und es werden typische  $\nu^{\text{MoO}}$  Streckschwingungen bei  $878$  ( $\nu_s^{\text{Mo=O}}$ ),  $849$  ( $\nu_{\text{as}}^{\text{Mo=O}}$ ) und  $727 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu^{\text{Mo-O-Bi}}$ ) beobachtet.<sup>127</sup> Die  $\text{Mo=O}$  Banden erscheinen damit bei etwas niedrigerer Energie als diejenigen im Spektrum von **xi** ( $897, 865 \text{ cm}^{-1}$ ), die  $\nu^{\text{Mo-O-Bi}}$  Mode absorbiert dagegen bei höherer Energie als in **xi** ( $697 \text{ cm}^{-1}$ ).

### Theoretische Betrachtung der Geometrie und Bindungen in **xiv**

Die wippenförmige Molekülgeometrie in  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xiv** wird erwartungsgemäß auch in den verwandten Bismutatanionen  $[\text{Ph}_2\text{BiX}_2]^-$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{O}_2\text{CCF}_3$ ) gefunden.<sup>143,149</sup>



Die VSEPR-Theorie kann die beobachtete Geometrie zwar rationalisieren, indem sie sie auf den Grundtyp einer trigonalen Bipyramide zurückführt,<sup>155</sup> doch vermag sie die spitzen Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Substituenten nicht überzeugend zu interpretieren. Ein anderer Erklärungsansatz, der ähnlich wie die VSEPR-Theorie ebenfalls auf der Annahme lokalisierter 2-Elektronen 2-Zentren Bindungen basiert, deutet die spitzen Winkel mit der Tendenz der schweren Hauptgruppenelemente, keine  $sp$ -Hybridisierung mehr einzugehen und nur über die  $p$ -Orbitale zu binden. Das nichtbindende Elektronenpaar hätte demnach reinen  $s$ -Charakter. Zwar nimmt der energetische Unterschied zwischen den  $s$ - und  $p$ -Valenzorbitalen innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten ab, doch nimmt die  $s$ - $p$  Promotionsenergie in der gleichen Richtung zu und eine  $sp$  Hybridisierung wird wegen der ungünstigen Promotionsenergie sowie der unterschiedlichen Größe der Orbitale zunehmend ineffizient. Die geringe Basizität der schweren  $PnR_3$ -Verbindungen ( $Pn$  = Element der 5. Hauptgruppe) kann aufbauend auf dieser Argumentation mit dem ungerichteten Charakter und der radialen Kontraktion der  $s$ -Orbitale bei den schwereren Elementen in akzeptabler Weise gedeutet werden. Ein tieferes Verständnis der Bindungssituation in  $AR_3$ - oder  $AR_4$ -Molekülen ( $A$  = Hauptgruppenelement), welches auch stereochemische Feinheiten wie die bevorzugte Besetzung bestimmter Koordinationsstellen durch elektronegative Substituenten einschließt, ist durch eine MO-Analyse des entsprechenden Systems möglich, und im Folgenden soll die Geometrie von **xiv** anhand des qualitativen MO-Schemas eines allgemeingültigen  $AB_4$ -Systems veranschaulicht werden.<sup>156</sup>

Das MO-Schema des wippenförmigen 10-Bi-4-Komplexes **xiv** kann unter Anwendung des gruppentheoretischen Verfahrens<sup>135</sup> oder durch Wechselwirkung der Orbitale geeigneter Fragmente wie beispielsweise eines gewinkelten  $AH_2$ - mit linearem  $H\cdots H$  Fragment aufgestellt werden.<sup>157b</sup> **Abbildung 24** zeigt eine MO-Korrelation für  $AB_4$ -Komplexe in tetraedrischer, wippenförmiger und quadratisch-planarer Koordinationsumgebung.<sup>†</sup> Die Energieänderung der einzelnen Orbitale durch eine sukzessive Winkelaufweitung von  $109.5^\circ$  auf  $180^\circ$  erfolgt qualitativ durch Evaluierung der sich ändernden Orbitalüberlappungen. Dass in 8-Elektronen  $AB_4$ -Systemen (z.B.  $AlF_4^-$ ,  $SiCl_4$ ,  $AsCl_4^+$ ) oder in 12-Elektronensystemen (z.B.  $IF_4^-$ ,  $XeF_4$ ) bevorzugt eine tetraedrische bzw. quadratisch-planare Geometrie eingenommen wird, wird sofort ersichtlich, da in diesen beiden Fällen diese Geometrien eindeutig das energieärmste System ergeben. In einem 10-Elektronensystem wie z.B. **xiv** besteht neben einer wippenförmigen  $C_{2v}$ -symmetrischen Ligandenanordnung prinzipiell auch die Möglichkeit einer Struktur mit  $D_{4h}$ -Symmetrie. Welche Struktur tatsächlich eingenommen wird dürfte vom Ausmaß der Energieänderungen der  $2a_1(\rightarrow a_{2u})$ - und  $3a_1(\rightarrow b_{1g})$ -Orbitale beim Übergang von der  $C_{2v}$  zur  $D_{4h}$ -Symmetrie abhängen, d.h. im Wesentlichen vom Energieunterschied zwischen den  $3a_1(C_{2v})$ - und

<sup>†</sup> Bei der Erzeugung der MO wurden  $s$ - und  $p$ -Valenzorbitale auf  $A$  und je ein  $\sigma$ -Valenzorbital auf  $B$  als Basis verwendet.

$b_{1g}(D_{4h})$ -Orbitalen. Das  $b_{1g}(D_{4h})$ -Orbital korreliert mit dem  $2t_1(T_d)$ -Orbital und sollte, da  $E[2t_1(T_d)] > E[2a_1(T_d)]$ , demnach energetisch nicht wesentlich unter dem  $3a_1(C_{2v})$ -Orbital liegen, welches mit einem  $2a_1(T_d)$ -Orbital korreliert. Eine quadratisch-planare Geometrie dürfte damit aufgrund des Anstiegs  $2a_1(C_{2v}) \rightarrow a_{2u}(D_{4h})$  energetisch ungünstig sein. Berücksichtigt man zudem die zusätzliche Energieabsenkung, die das  $3a_1$ -Orbital in  $C_{2v}$ -Symmetrie durch eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung erfährt (Abbildung 25), so sollte das  $3a_1$ -Orbital für eine wippenförmige Struktur in 10-Elektronen  $AB_4$ -Systemen eine ausreichend niedrige Energie haben.

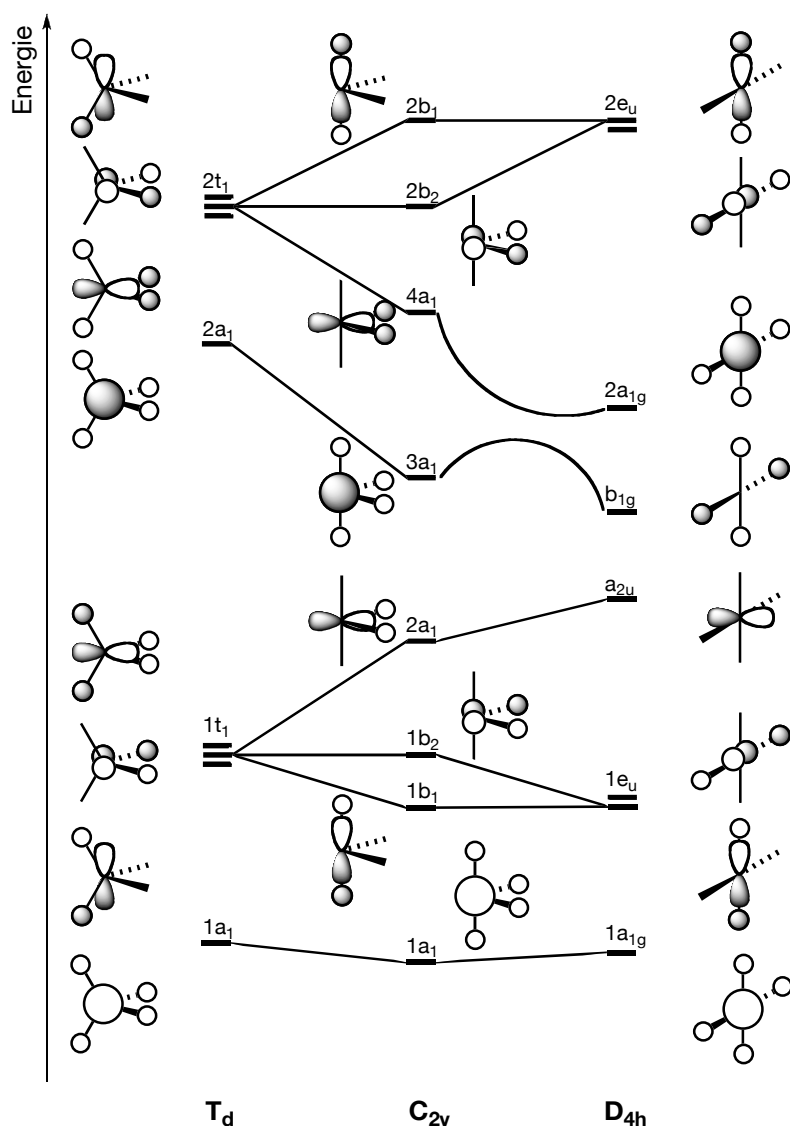


Abbildung 24. Walsh-Diagramm für den Geometriewechsel von  $T_d$  zu  $D_{4h}$  über  $C_{2v}$  in einem  $AB_4$  Molekül.

Durch das Mischen der Orbitale  $3a_1$  (entspricht dem einsamen Elektronenpaar mit reinem s-Charakter im VB-Konzept) und  $4a_1$  (eines der drei A-B  $\sigma^*$  Orbitale) erfährt das reine s-Orbital in

$3a_1$  eine Polarisierung nach außen und erinnert dadurch etwas an das nichtbindende Elektronenpaar, das im VSEPR-Modell eine äquatoriale Position einnimmt (Abbildung 25).<sup>†</sup>

Als eine Konsequenz der sekundären Orbitalwechselwirkungen wird im  $3a_1$ -Orbital die Elektronendichte an den äquatorialen Positionen relativ zu den axialen Positionen vermindert. Für elektronegative Substituenten ist somit in gemischten Zehnelektronen  $AB_2X_2$ -Verbindungen eine axiale Koordination vorteilhaft und dies wird in **xiv** und den Anionen  $[\text{Ph}_2\text{BiX}_2]^-$  ( $X = \text{Br}, \text{I}, (\text{O}_2\text{CCF}_3)$ ) sowie in verwandten Systemen auch beobachtet.

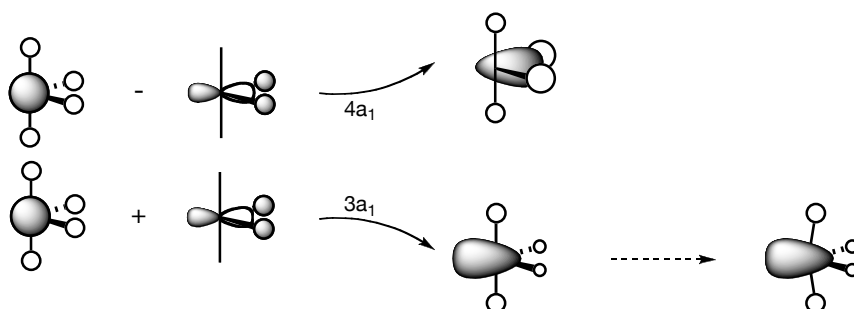


Abbildung 25. Sekundäre Orbitalwechselwirkungen senken die Energie des  $3a_1$  MOs und führen zu einer Polarisierung des s-Orbitals auf A.

Durch die sekundären Orbitalwechselwirkungen wird das vormals kugelsymmetrische s-Orbital auf A polarisiert. Eine Abwinkelung der axialen Liganden hin zu den äquatorialen Koordinationsstellen kann antibindende Wechselwirkungen verringern und diese geometrische Verzerrung wird im Fall von **xiv** auch tatsächlich beobachtet.

Die Bindungssituation in **xiv** wurde auch mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen analysiert.<sup>80</sup> Insbesondere sollte, mit Blick auf die ionischen Mo–O–Bi Bindungen in **xii**, sichergestellt werden, dass es sich bei den gewinkelten Mo–O–Bi Einheiten in **xiv** tatsächlich um kovalente Bindungen handelt.

Analog zur Vorgehensweise in **xii** wurden die Koordinaten aus der Kristallstrukturanalyse als Ausgangspunkt für eine Geometrieoptimierung auf dem B3LYP/Lanl2dz-Niveau verwendet. Die experimentell ermittelte Molekülstruktur wurde in diesen Rechnungen mit nur geringfügigen Abweichungen für die Bindungslängen (im Mittel 2.0%) reproduziert (*vide* 8.H). Die Abweichungen der berechneten Bindungswinkel sind in Einzelfällen etwas größer. Dies liegt daran, dass die Potentialkurven für eine Winkeldeformation im Allgemeinen flacher als für die Streckung bzw. Stauchung von Bindungen sind und Bindungswinkel somit schon durch relativ geringe Kräfte bei der Kristallpackung deformiert werden können. Solche Kräfte werden während einer quantenmechanischen Berechnung in der Regel nicht berücksichtigt und dies

<sup>†</sup> Im Grunde müsste auch das  $2a_1$  (ein A–B  $\sigma$ -Orbital) mit eingemischt werden, doch wäre die 2-Orbital 4-Elektronenwechselwirkung zwischen  $2a_1$  und  $3a_1$  destabilisierend. Erst in Kombination mit der zusätzlichen Einmischung des (leeren)  $4a_1$ -Orbitals erscheint ein Beitrag von  $2a_1$  im resultierenden  $3a_1$ -MO als plausibel.

könnte auch der Grund für die etwas höhere Symmetrie der berechneten (Gasphasen-) Struktur sein. Einer NBO-Analyse zufolge betragen die Ladungen auf den Bismut- und Sauerstoffatomen +1.67 bzw. -0.892. Sie sind somit erheblich geringer als im Fall von **xii** (Bi: +2.497; O: -1.142), und dies steht in Einklang mit dem Vorliegen kovalenter Bindungen zwischen dem Bismutzentrum und den Sauerstoffatomen. Durch die Darstellung eines besetzten MO, aus welchem eine konstruktive Überlappung von Orbitalen auf dem Bismut- und Sauerstoffatomen ersichtlich wird, kann die kovalente Bindung veranschaulicht werden (Abbildung 26 – links). Ferner konnte ein MO identifiziert werden, welches die kugelsymmetrische Natur des 6s-Bismut-Lonepairs offenbart (Abbildung 26 – rechts).

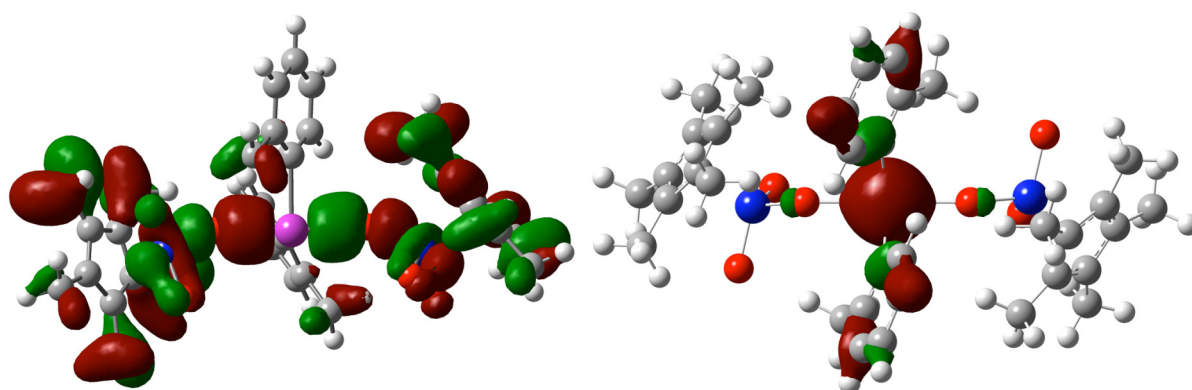
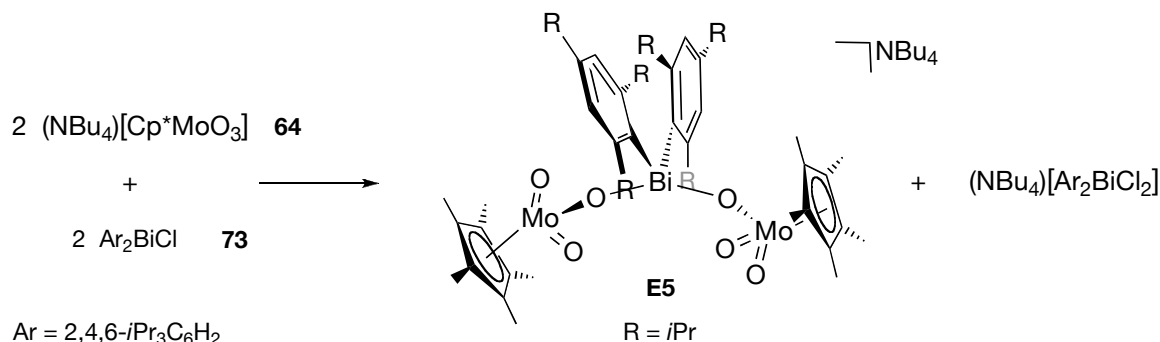


Abbildung 26. Das besetzte MO 118, das eine bindende Kombination von Bismut- und Sauerstofforbitalen anzeigt (links) sowie MO 83, welches ein bismutzentriertes kugelsymmetrisches (6s-) Orbital zeigt (rechts).

#### 4.2.7 Strukturelle Charakterisierung von $(\text{NBu}_4)[(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ **E5**

Um den Einfluss des Substitutionsmusters der aromatischen Liganden am Bismutatome auf die Mo–O–Bi Bindungen in Komplexen wie **xiii** abschätzen zu können, wurde die Synthese eines Derivats mit stärker substituierten Arylringen anvisiert. Die Reaktion von  $(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{BiCl}$  **73**<sup>158</sup> in Dichlormethan mit einem Äquivalent  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  **64** führte zur Bildung einer hellgelben Lösung. Nach Einengen der Reaktionslösung im Vakuum und mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit Pentan konnten aus einer etherischen Lösung bei 0 °C hellgelbe Einkristalle gewonnen werden, die für eine Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie geeignet waren. Es stellte sich heraus, dass sich trotz äquimolarer Stöchiometrie der zu **xiv** analoge anionische Bismutmolybdatkomplex  $(\text{NBu}_4)[(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **E5** gebildet hatte (Schema 61). Diese Tatsache untermauert die in 4.2.4 angestellten Überlegungen zur äquimolaren Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{BiBr}$  mit **64**, wo die Bildung eines entsprechenden Bismutmolybdatanions aufgrund spektroskopischer Befunde angenommen wurde. Übertragen auf dieses System bedeutet dies, dass in der Reaktion zwischen **73** und **64** in einem ersten Schritt der zu **xiii** analoge Komplex  $[(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)]$  und

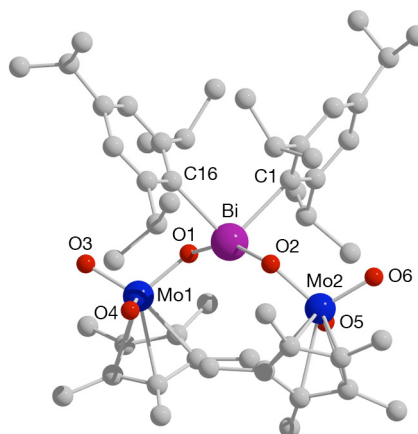
(NBu<sub>4</sub>)Cl gebildet werden. Letzteres dürfte schnell mit noch vorhandenem **73** zum (in diesem Fall nicht identifizierten, aber *vide* 4.2.3, 4.2.4) Chloroanion (NBu<sub>4</sub>)[(2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BiCl<sub>2</sub>] reagieren, so dass, nachdem **73** vollständig abreagiert hat, [(2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Bi(OMoO<sub>2</sub>Cp\*)] und **64** in einer 1:1 Mischung nebeneinander vorliegen und analog zur Synthese von **xiv** (*vide* 4.2.6) unter Bildung von **E5** miteinander reagieren.<sup>†</sup>



Schema 61. Bildung von **E5** durch äquimolare Reaktion von **73** mit **25**.

Die Molekülstruktur (Abbildung 27) verdeutlicht, dass trotz der sperrigen Arylringe eine im Großen und Ganzen zu **xiv** analoge Molekülstruktur eingenommen wird. Allerdings fallen bei genauerer Betrachtung der einzelnen Bindungsparameter auch Unterschiede auf, so sind z.B. die Bi–C Bindungen (Bi1–C1 2.363(9), Bi1–C16 2.32(2) Å) in **E5** länger als die in **xiv** (2.25(2), 2.27(2) Å). Dies dürfte eine direkte Folge des erhöhten Substitutionsgrades der Arylringe sein, da auch in der Reihe Ph<sub>3</sub>Bi (2.237 – 2.273 Å), Mes<sub>3</sub>Bi (2.31 – 2.32 Å) und (2,4,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Bi (2.337 – 2.379 Å) eine kontinuierliche Verlängerung der Bi–C Bindungen festgestellt wird.<sup>52</sup> Der C–Bi–C Winkel (C1–Bi1–C16 90.2(4)°), merklich spitzer als der in **xiv** (98.9(5)°), ist ein Zeichen dafür, dass die eingenommene Struktur nicht alleine von sterischen Faktoren bestimmt wird (*vide* 4.2.6). Die Bi–O Bindungen (Bi1–O1 2.437(8), Bi1–O2 2.410(8) Å) sind länger als die in **xiv** (2.331(9), 2.367(9) Å) und die Mo–O–Bi Einheiten stärker abgewinkelt (Mo1–O1–Bi 115.1(4), Mo2–O2–Bi 116.6(4)°) (**xiv**: 123.6(5), 129.2(5)°) was aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Anwesenheit der *iso*-Propylgruppen bedingt ist. Letztere dürften auch dafür verantwortlich sein, dass der O1–Bi–O2 Winkel (158.3(3)°) stärker abgewinkelt ist als in **xiv** (170.9(3)°) sowie von den beiden Arylringen weg weist, wohingegen die Sauerstoffatome in **xiv** auf die Seite der Arylringe geneigt sind.

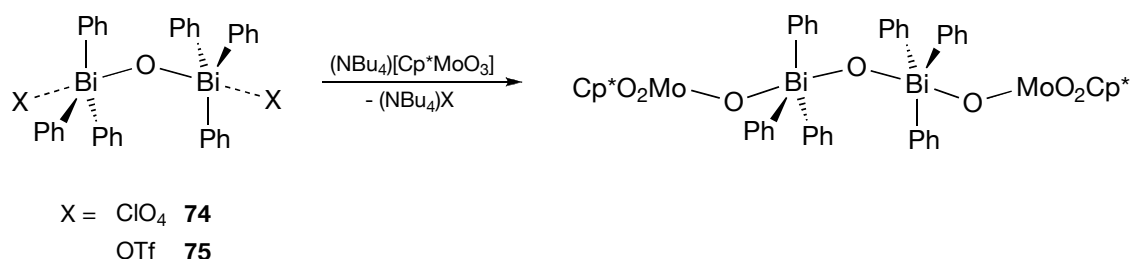
<sup>†</sup> <sup>1</sup>H-NMR Daten (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von (NBu<sub>4</sub>)[(2,4,6-*i*Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Bi(μO–MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] **E5**. δ[ppm] 7.37 (s, 4H, <sup>Ar</sup>CH), 3.23 (m, 8H, <sup>Bu</sup>CH<sub>2</sub>), 3.11 (sep, 4H, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.7 Hz, <sup>o-*i*Pr</sup>CH), 2.77 (sep, 2H, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.9 Hz, <sup>p-*i*Pr</sup>CH), 1.89 (s, 30H, <sup>Cp\*</sup>CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 8H, <sup>Bu</sup>CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 8H, <sup>Bu</sup>CH<sub>2</sub>), 1.18 (d, 12H, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.9 Hz, <sup>p-*i*Pr</sup>CH<sub>3</sub>), 1.04 (d, 24H, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 6.7 Hz, <sup>o-*i*Pr</sup>CH<sub>3</sub>), 1.01 (t, 12H, <sup>3</sup>J<sub>CH</sub> = 7.4 Hz, <sup>Bu</sup>CH<sub>3</sub>).



**Abbildung 27.** Molekülstruktur von **E5**. Das Tetrabutylammoniumkation und alle Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–O1 2.437(8), Bi–O2 2.410(8), Bi–C1 2.363(9), Bi–C16 2.32(2), Mo1–O1 1.778(7), Mo1–O3 1.744(8), Mo1–O4 1.742(9), Mo2–O2 1.801(8), Mo2–O5 1.70(2), Mo2–O6 1.731(8); C1–Bi–C16 90.2(4), C1–Bi–O1 105.9(3), C1–Bi–O2 88.9(3), C16–Bi–O1 89.2(3), C16–Bi–O2 107.0(4), O1–Bi–O2 158.3(3), Mo1–O1–Bi 115.1(4), Mo2–O2–Bi 116.6(4), O3–Mo1–O4 106.9(4), O3–Mo1–O1 107.6(4), O4–Mo1–O1 104.2(4), O5–Mo2–O6 105.7(5), O5–Mo2–O2 105.4(4), O6–Mo2–O2 106.0(4).

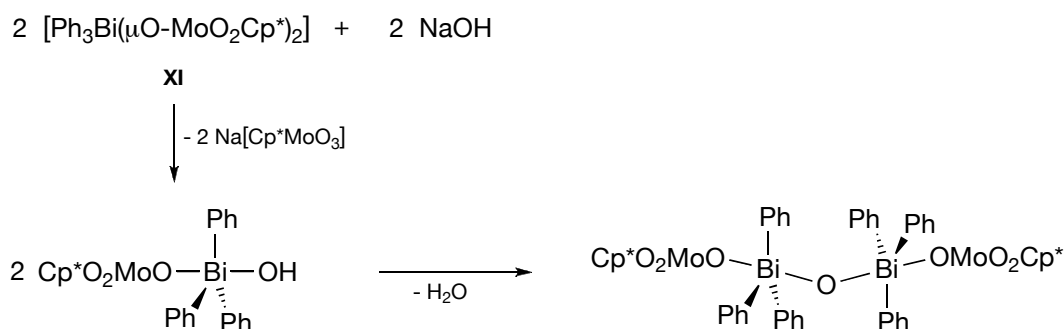
#### 4.2.8 Versuche zur Darstellung von Komplexen mit Bi–O–Bi–O–Mo Einheit

Der präparative Zugang zu Komplexen mit Mo–O–Bi Strukturelementen stellt einen großen Fortschritt bei der Modellierung der katalytisch aktiven Oberfläche von Bismutmolybdatphasen dar. Noch realistischere Modellverbindungen wären allerdings solche, in denen neben Mo–O–Bi zusätzlich auch Bi–O–Bi Einheiten vorhanden sind. Für die Synthese derartiger Spezies schienen die seit längerem bekannten Bismut(v)verbindungen  $(\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O}$  geeignete Ausgangsstoffe zu sein, da in ihnen bereits eine Bi–O–Bi Einheit vorhanden ist, sie größtenteils einfach zugänglich sind und viele Derivate mit unterschiedlichen X bekannt sind ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OCN}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{OTf}, \text{O}_3\text{SR}$ ), deren Substitution durch **64** in einer einfachen Reaktion gelingen sollte.<sup>122a,132,159</sup> Anhand der Kristallstruktur des Perchlorats ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , **74**)<sup>132a</sup> bzw. Triflats ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ , **75**)<sup>132b</sup> lässt sich aus den recht großen Bi–O<sup>X</sup> Abständen eine eher schwache Anbindung dieser Gruppen an das Bismutzentrum ableiten, so dass diese beiden Substanzen als Reagenzien für eine Umwandlung in Komplexe mit  $\text{X} = \text{Cp}^*\text{MoO}_3$  ausgewählt wurden (Schema 62).



**Schema 62.** Geplante Synthese einer Verbindung mit [–Mo–O–Bi–O–Bi–] Einheit.

Allerdings erwies es sich bisher als unmöglich, auf diesem Weg zu den Zielmolekülen zu gelangen, und es muss zukünftigen Arbeiten überlassen bleiben, eine geeignete Syntheseroute zu entwickeln. Bei der Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{BiX})_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{OTf}$ ) mit  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  entstanden unter Spaltung der Bi–O–Bi Bindung der Komplex **xi** und  $\text{Ph}_3\text{BiO}$ . Letzteres wurde durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten (IR, NMR, ESI-MS) mit Angaben aus der Literatur für  $\text{Ph}_3\text{BiO}$  identifiziert.<sup>†,123b</sup> **xi** wurde  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung identifiziert. Ein ähnliches Reaktivitätsmuster wurde kürzlich auch von V. V. Sharutin *et al.* bei Untersuchungen an verschiedenen Sulfonsäurederivaten  $(\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{O}_3\text{SAr}'))_2\text{O}$  beobachtet.<sup>159a</sup> Die Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OTs}))_2\text{O}$  mit Natriumacetat beispielsweise führte zu  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{BiO}$  und  $\text{NaOTs}$ . Die einfache Substitution des Tosylats gelang dagegen in der Reaktion mit  $\text{NaCl}$ , in der neben  $\text{NaOTs}$  auch  $(\text{Ph}_3\text{BiCl})_2\text{O}$  gebildet wurde. Die Autoren führten diese Beobachtungen auf die relativen Stabilitäten der  $(\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O}$  und  $\text{Ar}_3\text{BiX}_2$  Spezies zurück und nahmen an, dass für nur schwach elektronegative X eine Zersetzung der  $\mu$ -Oxo Spezies  $(\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O}$  zu  $\text{Ar}_3\text{BiX}_2$  und  $\text{Ar}_3\text{BiO}$  eintritt. Dies würde für die oben beschriebenen Reaktionen bedeuten, dass zwar eine intermediäre Bildung des gewünschten  $(\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*))_2\text{O}$  stattgefunden hat, dieses sich dann aber zu den beobachteten Reaktionsprodukten zersetzt hat. Damit in Einklang stehen Farbänderungen (orange  $\rightarrow$  gelb), die in bestimmten Fällen unmittelbar nach Vermischen der Reaktanden beobachtet wurden. Unter diesen Umständen wäre die Isolierung von Bismutmolybdaten mit  $[\text{Mo}-\text{O}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Mo}]$  Gerüst auch in Zukunft nur schwer zu bewerkstelligen. Geht man aber von einer ausreichenden Stabilität der Verbindungen  $[\text{Ar}_3\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)]_2\text{O}$  aus, sind weitere Versuche zu ihrer Synthese sicherlich sinnvoll. In Anlehnung an die (problemlose) Darstellung von  $(\text{Ph}_3\text{BiCl})_2\text{O}$  aus  $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2$  und  $\text{NaOH}$  in einem Aceton-Methanol Gemisch,<sup>122a</sup> besteht eine mögliche Strategie darin, eine Bi–O–Bi Verbrückung in Moleküle einzuführen, in denen die  $[\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)]$ -Einheit bereits vorhanden ist und nicht die Substitution von X in Ausgangsstoffen  $(\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O}$  mit vorgefertigter Bi–O–Bi Einheit anzustreben. Konkret bedeutet dies, dass sich  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)]_2$  durch Reaktion mit  $\text{NaOH}$  in  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)]_2\text{O}$  überführen lassen sollte (Schema 63).



Schema 63. Alternative Synthesestrategie für  $[-\text{Mo}-\text{O}-\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}-]$  Komplexe.

<sup>†</sup> Wird die Reaktion in Acetonitril durchgeführt, fällt ein hellgelber Feststoff aus, bei dem es sich um  $\text{Ph}_3\text{BiO}$  handelt.

## 4.2.9 Reaktionen der $\mu$ -Oxo Mo/Bi-Komplexe

### Oxidationsreaktionen

Um die Oxidationskraft der  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{--O--Bi}^{\text{V}}]$  bzw.  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{--O--Bi}^{\text{III}}]$  Komplexe zu überprüfen, wurden **xii**, **xiii** und **xiv** mit Dihydroanthracen sowie Benzylradikalen (erzeugt durch Erwärmen eines Dibenzoylperoxid/Toluol Gemisches) umgesetzt. Die Komplexe zeigten bei Raumtemperatur keinerlei Reaktivität. Aufgrund seiner polymeren Natur ist **xiii** in den gängigen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, was ein Grund für seine Inertheit gegenüber den eingesetzten Substanzen sein könnte. **xiii** wurde auch auf seine Epoxidierungseigenschaften hin untersucht. Eine Suspensionen von **xiii** und Tetramethylethylen oder Cyclohexen in Benzol wandelte sich beim Erhitzen auf 80°C über Nacht in eine Lösung von  $(o\text{-Tol})_3\text{Bi}$ ,  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$  und dem entsprechenden Olefin um, ohne dass nennenswerte Mengen an Epoxid spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. **xii** zersetzt sich in der Wärme in einer intramolekularen Reaktion (*vide infra*), im Fall von **xiv** wurden zwar geringe Mengen an Oxidationsprodukten wie Anthrachinon oder Benzaldehyd identifiziert (DC,  $^1\text{H-NMR}$ , GCMS), doch entstanden diese in ungefähr gleichen Anteilen auch bei analogen „Blindversuchen“ mit dem reinen Ammoniummolybdat  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  **64**.<sup>160</sup> Da **xiv** in Lösung sicherlich anteilig in **xiii** und **64** dissoziiert (in der Kristallstruktur von **E7** wird der unterschiedliche Charakter der beiden  $\text{Bi--OMoO}_2\text{Cp}^*$  Bindungen auch im Festkörper deutlich, *vide infra*), dürften die Oxidationsprodukte folglich eher von **64** erzeugt worden und weniger auf **xiv** und die Präsenz von  $\text{Mo--O--Bi}$  Strukturelementen zurückzuführen sein.

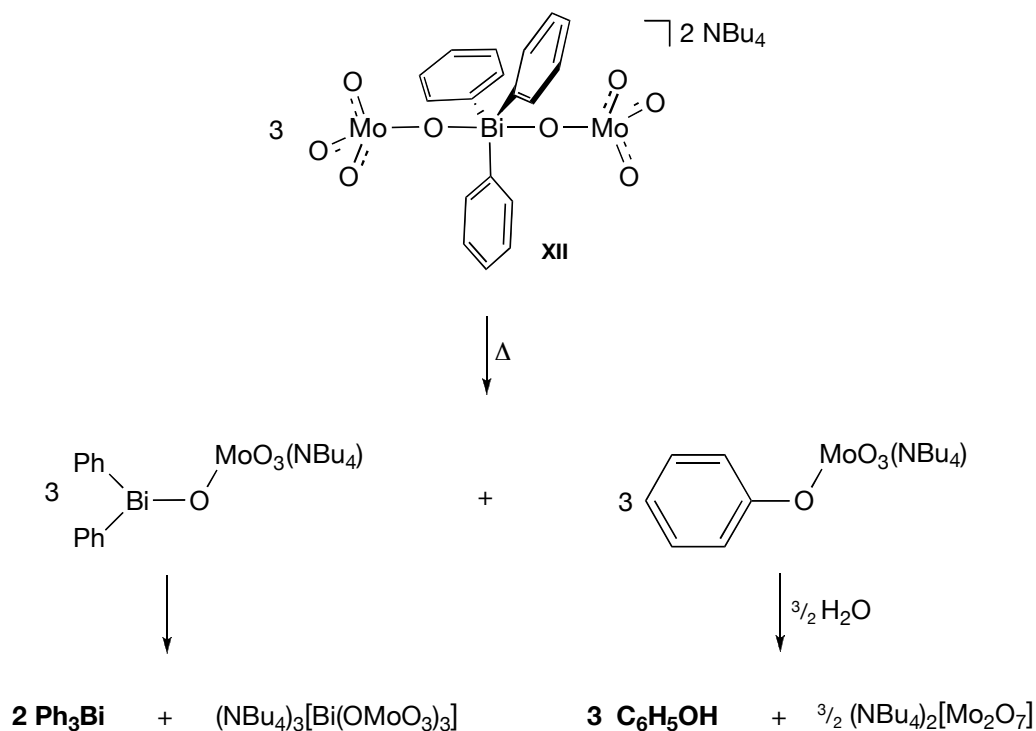
Zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten auf der Verwendung gut löslicher  $[\text{Ar}_2\text{Bi}(\mu\text{O--MoO}_2\text{Cp}^*)]$  Bismutmolybdate beruhen, damit Oxotransferreaktionen auf organische Substrate möglichst in homogener Lösung und ohne gleichzeitiges Erwärmen vonstatten gehen können.

### Zersetzung von $\text{Bi}^{\text{V}}\text{--O--Mo}^{\text{VI}}$ Komplexen unter Phenolbildung, Molekülstruktur von $(\text{NBu}_4)[(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}(\mu\text{O--MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ **E7**

Bei den Versuchen **xii** für die Oxidation organischer Substrate einzusetzen (*vide supra*), war bei der Analyse der  $^1\text{H-NMR}$  Spektren aufgefallen, dass das Erwärmen einer Lösung von **xii** in deuteriertem Acetonitril zum Verschwinden seiner charakteristischen Resonanzen führt und stattdessen zwei neue Signalsätze erscheinen. Ein Vergleich mit unabhängig gemessenen Spektren zeigte, dass **xii** sich in der Wärme (65°C,  $\text{CD}_3\text{CN}$  mit geringem Wasseranteil) innerhalb von einer Nacht vollständig zu  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  und Phenol zersetzt. Die Anwesenheit größerer Anteile Wasser im Lösungsmittel verlangsamt diesen Prozess, so dass für eine vollständige Zersetzung von **xii** bis zu neun Tage erforderlich sind. Dies könnte durch den ionischen Charakter



von **xii** und einer zunehmenden Dissoziation in  $(\text{Ph}_3\text{Bi})^{2+}$ ,  $(\text{NBu}_4)^+$  und  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  Ionen in einem polareren Reaktionsmedium bedingt sein. Das unterschiedliche Zersetzungsverhalten von **xii** in An- bzw. Abwesenheit von Wasser untermauert den in Schema 64 gezeigten mechanistischen Vorschlag für die Bildung von Phenol und  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  ausgehend von **xii**.

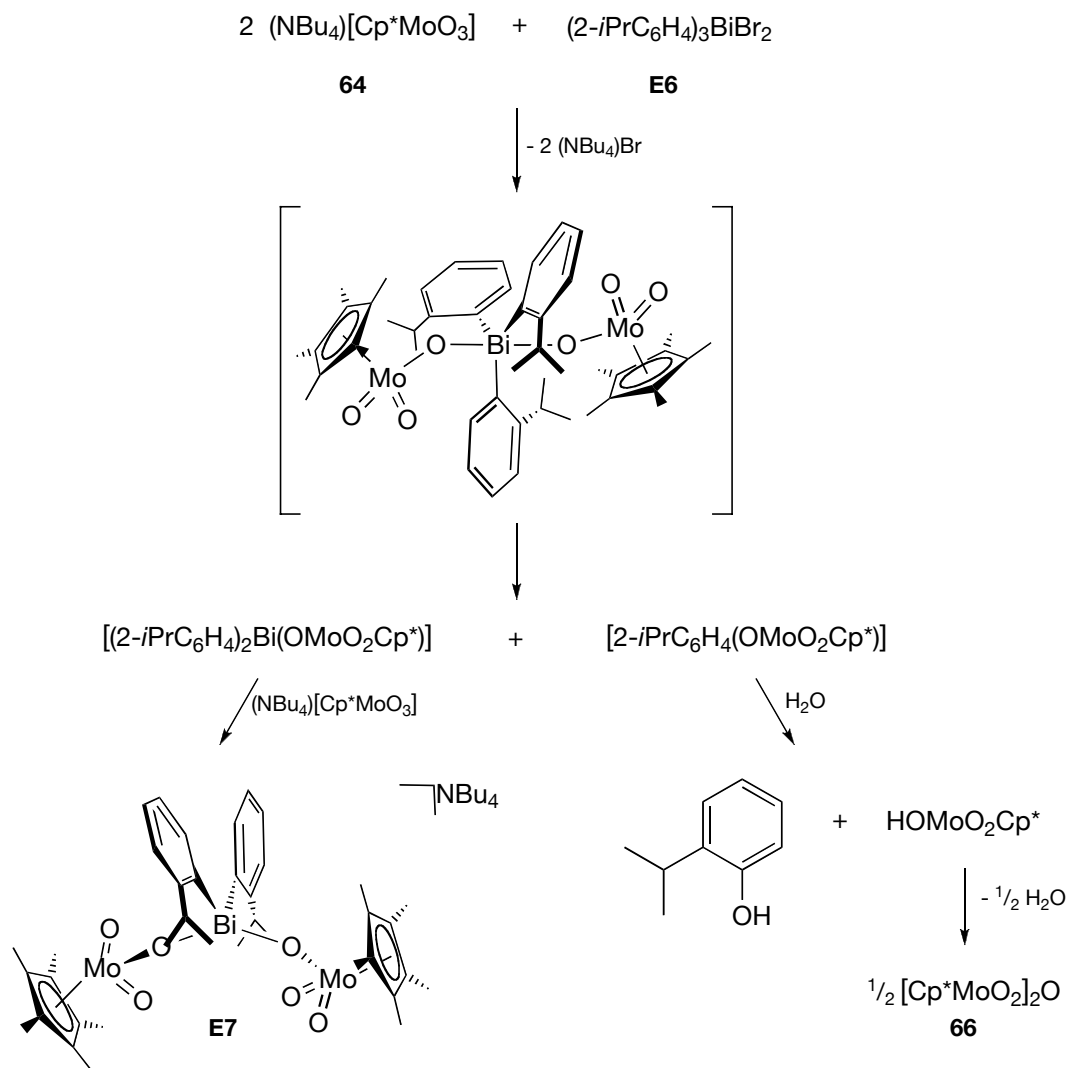


**Schema 64.** Thermische Zersetzung von **xii**. Die tatsächlich identifizierten Substanzen sind hervorgehoben.

Erwärmen einer Lösung von **xii** induziert die reduktive Eliminierung des (nicht nachgewiesenen) Molybdatesters  $(\text{NBu}_4)[\text{C}_6\text{H}_5(\text{OMoO}_3)]$ .<sup>†</sup> Damit einher geht die Bildung des Organobismut(III)molybdats  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{OMoO}_3)]$ . Gemischte  $\text{Ar}_n\text{BiX}_{3-n}$ -Spezies ( $n = 1, 2$ ) wandeln sich häufig über Umverteilungsreaktionen in thermodynamisch stabilere Produkte um.<sup>107</sup> Im vorliegenden Fall könnte ein solcher Prozess für die Entstehung von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  verantwortlich sein. Durch Reaktion mit dem (in geringen Mengen) vorhandenen Wasser wird der Molybdatester zu Phenol und  $(\text{NBu}_4)[\text{HOMoO}_3]$  hydrolysiert, welches sofort zum Dimolybdat  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_7]$  kondensieren dürfte. Die Entstehung von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  und Phenol ist spektroskopisch gesichert, die beiden molybdänhaltigen Komponenten dagegen können in  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Für deren Identifikation wäre eine  $^{95}\text{Mo}$ -NMR spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung sicherlich hilfreich. Größere Anteile Wasser im Lösungsmittel erhöhen den Dissoziationsgrad von **xii** und erschweren auf diese Weise die einleitende reduktive Eliminierung, wodurch der gesamte Zersetzungsprozess verlangsamt wird.

<sup>†</sup> Wird dagegen festes **xii** 18 Stunden auf 65° C erwärmt, lässt sich keines der Zersetzungsprodukte nachweisen.

Ein ähnliches Reaktivitätsmuster wurde auch im System der  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$ -Bismut(v)molybdate beobachtet. Bei der Reaktion zwischen  $(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_3\text{BiBr}_2$  **E6**<sup>‡,161</sup> und zwei Äquivalenten  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  wurde, anstelle des erwarteten zu **xi** analogen Bismut(v)komplexes  $[(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ , die Bismut(III)spezies  $(\text{NBu}_4)[(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **E7** in Form eines Cokristallisats mit *ortho*-Isopropylphenol isoliert (Schema 65, Abbildung 28). Darüber hinaus ließ sich das Dimolybdat  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$   $^1\text{H}$ -NMR spektroskopisch nachweisen.

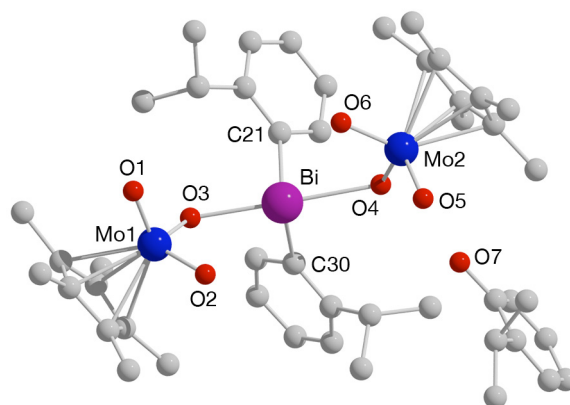


Schema 65. Zersetzung des intermediär gebildeten  $\text{Bi}^{\text{V}}$ -Molybdat in ein  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Molybdatanion und *o*-Isopropylphenol.

Diese Befunde sind ein direkter Nachweis für die Bildung von Phenolen ausgehend von Bismut(v)molybdaten einerseits sowie zugleich auch für die daran gekoppelte Entstehung von

<sup>‡</sup>  $(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_3\text{BiBr}_2$  **E6** lässt sich analog zu  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  durch Bromierung von  $(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}$  mit elementarem Brom darstellen.<sup>107</sup>  $^1\text{H}$ -NMR Daten (400 MHz, d-Aceton) von **E6**.  $\delta[\text{ppm}]$  8.09 (pd, 3H,  $^{\text{Ar}}\text{CH}$ ), 7.80 (pd, 3H,  $^{\text{Ar}}\text{CH}$ ), 7.64 (m, 3H,  $^{\text{Ar}}\text{CH}$ ), 7.59 (m, 3H,  $^{\text{Ar}}\text{CH}$ ), 3.34 (sep, 3H,  $^3J_{\text{CH}} = 6.60 \text{ Hz}$ ,  $^{\text{iPr}}\text{CH}$ ), 1.40 (d, 18H,  $^3J_{\text{CH}} = 6.60 \text{ Hz}$ ,  $^{\text{iPr}}\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, d-Aceton) von **E6**.  $\delta[\text{ppm}]$  164.2, 152.9, 136.9, 133.7, 131.7, 131.3 ( $^{\text{Ar}}\text{C}$ ), 39.1, 26.3 ( $^{\text{iPr}}\text{C}$ ).

kondensierten Molybdaten und Bismut(III)molybdaten, die bei der Zersetzung von **xii** nicht nachgewiesen werden konnten.  $[(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)]$  geht im Gegensatz zu  $(\text{NBu}_4)[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{OMoO}_3)]$  keine Metathesereaktion zum Bismutin und einem reinen Bismutmolybdat ein (Schema 64), sondern koordiniert stattdessen ein weiteres Äquivalent **64**, so dass **E7** entsteht. Das Bismut(v)molybdat  $[(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_3\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  mit *ortho*-Isopropylsubstituenten an den aromatischen Liganden ist demnach in Lösung instabil und zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur sofort nach seiner Bildung.



**Abbildung 28.** Cokristallat von **E7** und *ortho*-Isopropylphenol. Das Tetrabutylammoniumkation, ein Pentanmolekül sowie alle Wasserstoffatome wurden einer besseren Übersichtlichkeit zuliebe weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–C21 2.25(2), Bi–C30 2.26(2), Bi–O3 2.294(9), Bi–O4 2.448(8), Mo1–O3 1.82(2), Mo1–O1 1.69(2), Mo1–O2 1.72(1), Mo2–O4 1.754(9), Mo2–O5 1.75(2), Mo2–O6 1.732(9); C21–Bi–C30 91.4(4), C21–Bi–O3 92.1(4), C21–Bi–O4 84.2(4), C30–Bi–O3 87.1(4), C30–Bi–O4 90.3(4), O3–Bi–O4 175.4(3), Mo1–O3–Bi 117.3(5), Mo2–O4–Bi 112.6(4), O1–Mo1–O2 104.7(6), O1–Mo1–O3 108.2(5), O2–Mo1–O3 104.0(5), O5–Mo2–O6 106.2(5), O5–Mo2–O4 106.3(5), O6–Mo2–O4 103.7(4).

$(\text{NBu}_4)[(2\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  ist neben **xiv** (vide 4.2.6) und **E5** (4.2.7) ein weiterer Vertreter anionischer Bismutmolybdat-Komplexe mit hypervalentem Bismutzentrum, in welchen  $\text{Bi}^{\text{III}}\text{--O--Mo}^{\text{VI}}$  Einheiten strukturell charakterisiert werden konnten. Wie ein Vergleich der Bindungsparameter zeigt, bestehen gewisse Unterschiede zwischen den Strukturen dieser drei Komplexe. Am auffälligsten treten sie in den Bi–O Bindungslängen innerhalb der Mo–O–Bi Einheiten zu Tage: Während sie in **xiv** (2.310(2), 2.385(2) Å) und **E5** (2.437(8), 2.410(8) Å) jeweils nahezu gleich groß sind, unterscheiden sie sich in **E7** recht stark voneinander: Die Bi–O3 Bindung ist mit 2.294(9) Å deutlich kürzer als Bi–O4 (2.448(8) Å). Es ist also davon auszugehen, dass einer der  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden eine starke kovalente Bindung mit dem Bismutatombildet, während das zweite Molybdatanion über eine schwache sekundäre Bindung an das Bismutzentrum gebunden ist. Diese strukturelle Besonderheit spiegelt sich auch in den Mo–O Bindungslängen der beiden Molybdatliganden wider: In der kovalent gebundenen  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Einheit gibt es zwei kurze (Mo1–O1 1.69(2), Mo1–O2 1.72(2) Å) Mo=O und eine längere Mo–O Bindung (Mo1–O3 1.82(2) Å). Die drei Sauerstoffatome im zweiten  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden haben dagegen alle einen etwa gleich großen Abstand zum Molybdänatom (1.732(9) – 1.75(2) Å).

Um den Einfluss des Substitutionsmusters am aromatischen System auf die Zersetzungseigenschaften der  $[\text{Ar}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  Komplexe abschätzen zu können, wurde das *o*-Tolyl-derivat  $[(o\text{-Tol})_3\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **E8** analog zu **xi** durch Reaktion von  $(o\text{-Tol})_3\text{BiBr}_2$ <sup>162</sup> mit zwei Äquivalenten  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  synthetisiert.<sup>†</sup> Ein <sup>1</sup>H-NMR Spektrum der vollständig eingeeengten Reaktionslösung zeigte keine Resonanzen von *o*-Kresol. GC-MS Analyse einer Probe, die zuvor säulenchromatographisch von allen metallhaltigen Komponenten befreit worden war, gab gleichermaßen keinerlei Hinweise auf das Vorliegen von *o*-Kresol. Erst in der GC-MS Analyse der unbehandelten Reaktionslösung konnten (geringe) Mengen an *o*-Kresol nachgewiesen werden, so dass die Vermutung nahe liegt, dass es erst bei den hohen Temperaturen im Injektor aus dem Bismut(v)molybdat erzeugt wurde.

Die Stabilität der Komplexe  $[\text{Ar}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  scheint folglich stark vom Substitutionsmuster der aromatischen Substituenten am Bismutatombereich abzuhängen. Eine *ortho*-Isopropylgruppe lässt das Bismut(v)molybdat bereits bei Raumtemperatur zerfallen. Eine *ortho*-Methylgruppe hat (noch) nicht diese Auswirkung und nach vorliegendem Kenntnisstand ist ähnlich wie bei **xii** Erwärmung nötig, um seine Zersetzung unter Bildung von Phenol einzuleiten.

#### Reaktionen von $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_n]$ **xiii** mit $^R\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ ( $R = \text{H}, \text{CH}_3$ ) zu **viii** und **ix** sowie mit $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ zu $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$ **xv**

Ausgehend von  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_n]$  **xiii** wurde die Synthese höherkerniger Verbindungen angestrebt. So könnte eine Wechselwirkung zwischen dem lewisacidischen Bismutzentrum in **xiii** und dem einsamen Elektronenpaar in Molybdocendihydrid zur Ausbildung einer koordinativen Bindung oder einer Eliminierung von Toluol führen; beides sollte zu Komplexen mit einer im Vergleich zu **xiii** möglicherweise höheren Reaktivität in Bezug auf organische Substrate führen.

Bei der Reaktion von **xiii** mit  $\text{OH}^-$  ist zunächst eine Koordination des Hydroxidions an das Bismutzentrum zu erwarten. Die nachfolgende Kondensation der Bi–OH Funktionen könnte dann zur Bildung von Komplexen mit Bi–O–Bi–O–Mo Strukturelementen führen.

#### Reaktion von **xiii** mit Molybdocendihydriden

Die Zugabe einer gelben Lösung von  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21** in Hexan zur einer Suspension von **xiii** in demselben Lösungsmittel ergab eine rot-orange gefärbte Lösung über einem gelben Feststoff. Einer IR-Analyse zufolge handelte es sich bei dem gelben Feststoff um  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$  **66**. In einem von der filtrierten und eingeeengten Lösung aufgenommenem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum

<sup>†</sup> <sup>1</sup>H-NMR Daten (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von  $[(o\text{-Tol})_3\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **E8**.  $\delta$  [ppm] 8.00 (pd, 3H, *o*-CH), 7.53 (m, 6H,  $^{\text{Ar}}\text{CH}$ ), 7.44 (pt, 3H,  $^{\text{Ar}}\text{CH}$ ), 2.68 (s, 9H,  $^{\text{Ar}}\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 30H,  $^{\text{Cp}^*}\text{CH}_3$ ).

wurden neben den Signalen für **66** und überschüssiges **21** neue aromatische Resonanzen sowie die Resonanz eines Mo–H Liganden detektiert. Eine Analyse der Integrale der neuen Resonanzen ergab, dass sich bei der Reaktion von **21** und **xiii** neben dem Molybdat **66** auch der Komplex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)}\{\text{Bi(o-Tol)}_2\}]$  **viii** gebildet hatte.

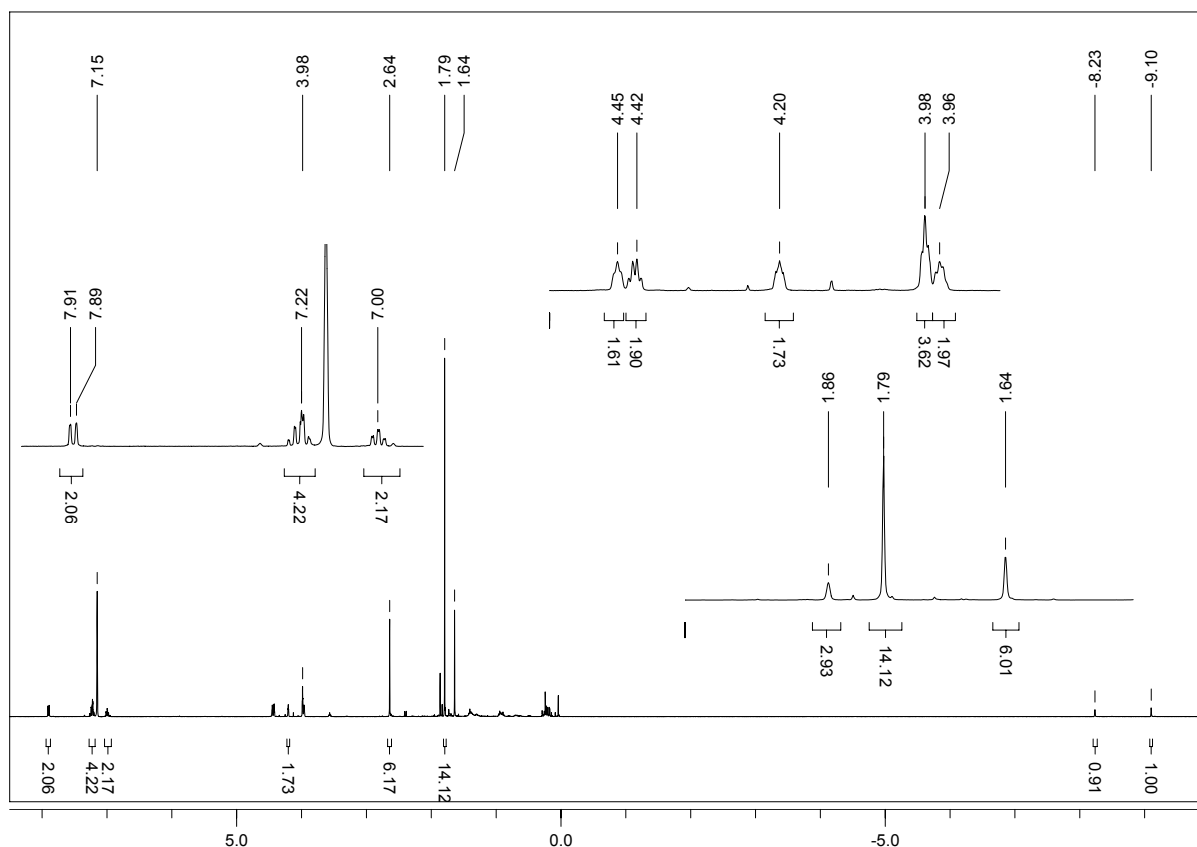
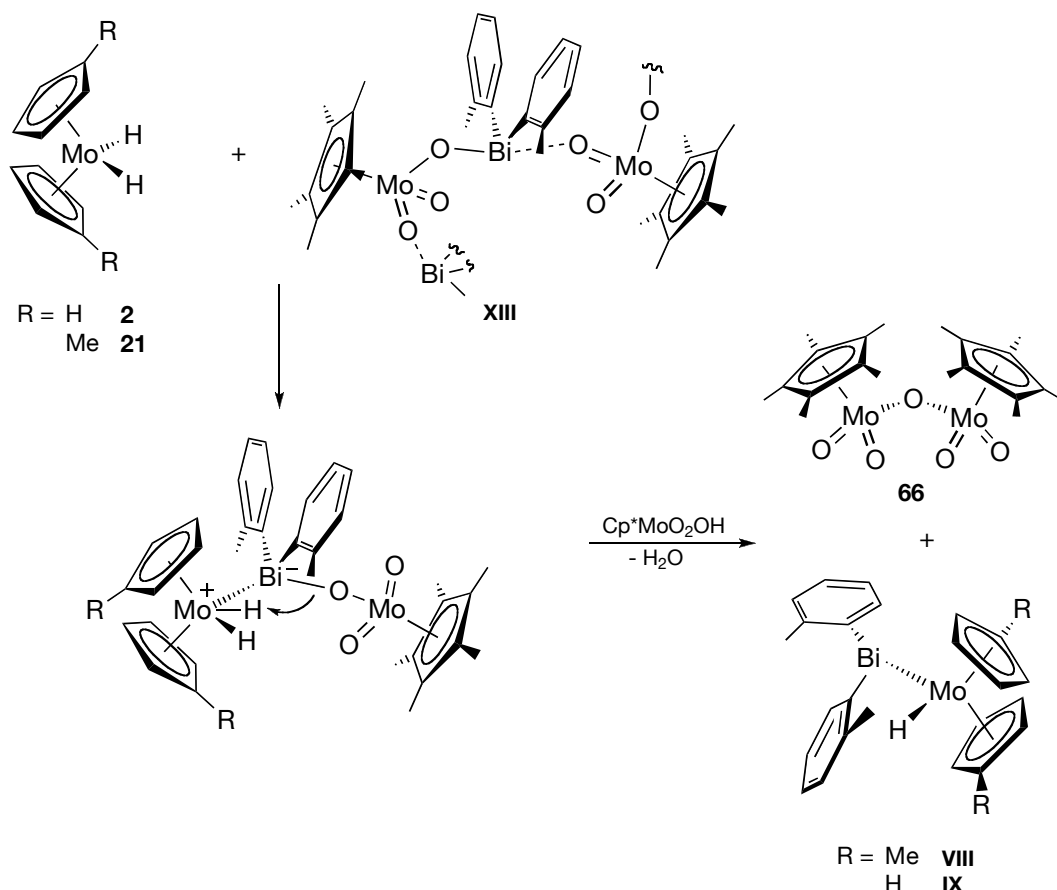


Abbildung 29.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum einer Reaktionsmischung, die  $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)}\{\text{Bi(o-Tol)}_2\}]$  **viii** enthält.

Leider erwies es sich als unmöglich, **viii** in reiner Form zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Doch kann **viii** glücklicherweise auch nach einer alternativen Syntheseroute aus  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$  (**xvi**, vide 4.3.1) und **57** dargestellt werden. Diese wurde in Kapitel 4.1.8 im Zusammenhang mit Molekülen mit Mo–Bi Bindungen bereits beschrieben.

Einen möglichen Mechanismus der Reaktion von **xiii** und **21** zeigt Schema 66. Durch eine Lewis Säure/Base Wechselwirkung wird der hydridische Ligand am Molybdänzentrum aktiviert, doch erfolgt im Anschluss daran nicht die Abspaltung von Toluol: nach Protonierung der  $\text{Cp}^*\text{MoO}_3$ -Gruppe wird die Molybdänsäure  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{OH}]$  eliminiert.  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{OH}]$  ist unter diesen Bedingungen nicht beständig und kondensiert sofort zum Säureanhydrid **66**.<sup>163</sup>

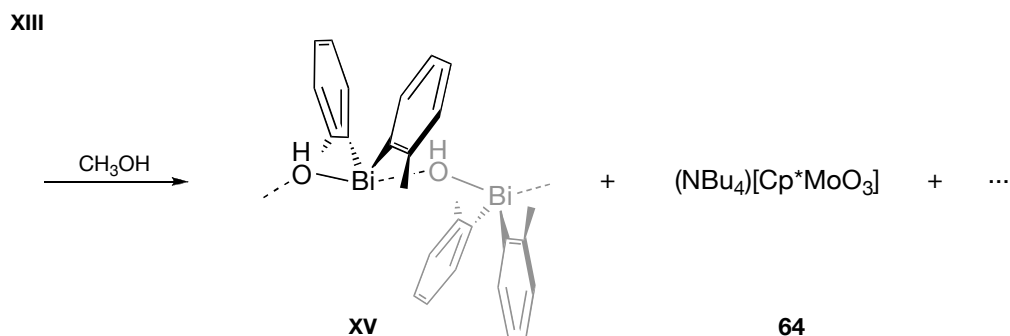
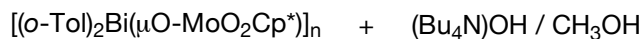


Schema 66. Möglicher Bildungsmechanismus für **VIII** und **IX** bei Reaktionen von **XIII** mit Molybdocendihydriden.

Die Reaktion von **XIII** mit  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  verlief analog (Schema 66), und anhand spektroskopischer Befunde konnte auf eine Bildung von  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$  **IX** geschlossen werden (vide 4.1.9).

#### Reaktion von $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$ **XIII** mit $(\text{NBu}_4)\text{OH}$

Zugabe einer methanolischen Lösung von  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  zu einer Suspension von **XIII** in  $\text{CH}_3\text{OH}$  führte zur Bildung einer farblosen Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen ein weißer Feststoff abschied. Dieser wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgelöst und Lösungsmittel langsam abgedampft. Dabei entstanden Einkristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Es stellte sich heraus, dass Di(*ortho*)tolylbismuthydroxid,  $[(\text{o-Tol})_2\text{BiOH}]_n$  **xv**, auskristallisiert war, welches im Feststoff in Form eines Koordinationspolymers vorliegt (Schema 67, vide 4.3.3). **xv** kann aufgrund einer markanten OH-Bande bei  $3617\text{ cm}^{-1}$  leicht anhand seines Schwingungsspektrums identifiziert werden, doch es stellte sich heraus, dass sich **xv** im Gemisch mit  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  **64** und weiteren das (*o-Tol*)Bi-Fragment enthaltenden Produkten gebildet hatte. Die Identifizierung von **64** ist nicht verwunderlich, stellt es doch das natürliche Substitutionsprodukt dieser Reaktion dar. Dagegen blieb die Identität der übrigen Reaktionsprodukte zunächst ungeklärt.



Schema 67. Reaktion von **XIII** und  $\text{OH}^-$  zum Bismuthydroxid **XV**.

Es erwies sich als unmöglich, **XV** in Reaktionen ausgehend von **XIII** in analysenreiner Form zu isolieren. An dieser Stelle konnte somit lediglich festgestellt werden, dass in der Reaktion von **XIII** mit  $\text{OH}^-$  eine einfache Substitution des  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$ -Liganden erfolgt war. Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, für weitergehende Untersuchungen nicht mehr das recht aufwendig zu synthetisierende **XIII** sondern ein alternatives  $\text{Ar}_2\text{BiX}$ -Reagens zu verwenden, welches auch in größeren Mengen eingesetzt werden könnte. Die Wahl fiel auf  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  **71**, dessen Einsatz sich schon bei der Synthese von **XIII** als vorteilhaft erwiesen hatte. In der Tat wurden die im System  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}/\text{OH}^-$  ablaufenden Reaktionen im Detail aufgeklärt, und mit Hilfe dieser Erkenntnisse konnten rückblickend auch alle Produkte, die sich bei der Reaktion von **XIII** und methanolischem  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  gebildet hatten, identifiziert und charakterisiert werden (*vide* 4.3).

#### 4.2.10 **XII** und **XIII** als Einkomponentenvorstufen in der Materialsynthese

Wie in der Einleitung diskutiert, besteht aktuell großes Interesse an der Herstellung oxidischer Materialien ausgehend von molekularen Vorstufen (Precursoren). Für ternäre oder multinäre Oxide ist der Einsatz eines einzigen Precursors, der alle materialkonstituierenden Metalle in einer möglichst sauerstoffreichen Ligandensphäre vereinigt, von besonderem Interesse (*Single Source Precursor*, SSP). Auf diese Weise werden die Probleme, die bei der Umwandlung eines Precursorgemisches in ein Metalloxid aufgrund unterschiedlicher (Zersetzungs-)Eigenschaften der Einzelkomponenten auftreten können, vermieden, und die Herstellung von Materialien hoher Qualität ist häufig unter ausgesprochen milden Bedingungen möglich. Üblicherweise sind in den SSP, die in der Materialsynthese zum Einsatz kommen, die Metallatome durch Brückenliganden wie Alkoxide, Carboxylate oder  $\beta$ -Diketonate miteinander verknüpft. In manchen Fällen sind auch vereinzelte  $\mu$ -Oxoliganden vorhanden, die aus Umwandlungen innerhalb der Ligandensphäre hervorgegangen sind (z.B. Etherelimierung im Fall

von OR-Liganden). Im Verlauf eines Sol-Gel Prozesses wird aus den Precursoren ein Metalloxid gebildet, d.h. die organischen Komponenten werden abgespalten und Oxoliganden erzeugt.

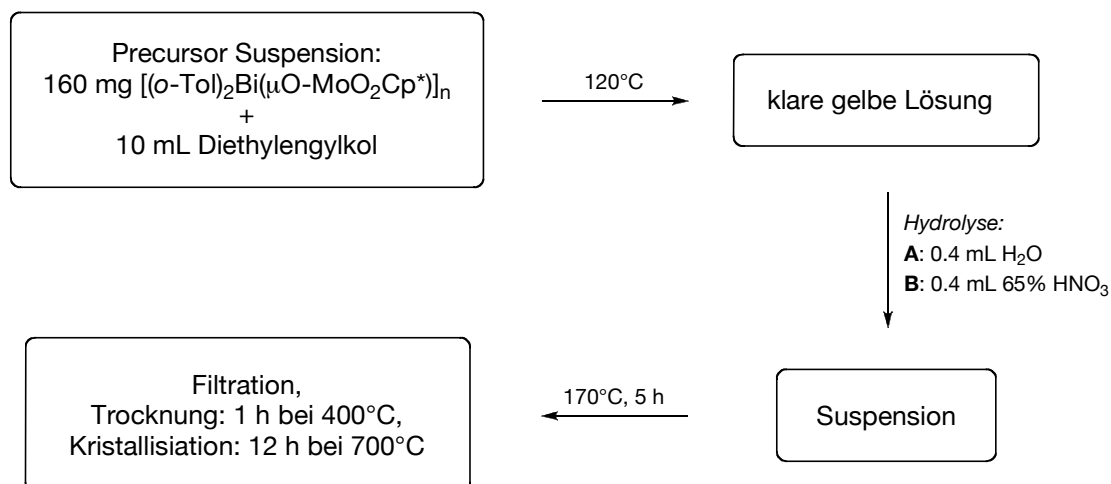
Bismutmolybdate der allgemeinen Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$  ( $n = 1, 2, 3$ ) haben photoelektrische Eigenschaften und sind gute Oxidionenleiter.<sup>10</sup> Verwendung finden sie deshalb als Oxidationskatalysatoren (*vide* SOHIO-Verfahren 1.1), Sensoren oder in Brennstoffzellen. Für eine Synthese dieser drei oxidischen Phasen ausgehend von SSP sind heterometallische Mo/Bi-Komplexe mit einem Bi:Mo Verhältnis von 2:1, 1:1 und 2:3 ( $n = 1, 2, 3$ ) notwendig, da bei der Umwandlung in das Metalloxid das Metallverhältnis des Precursors in der Regel beibehalten wird. In den Bismutmolybdaten **xii** und **xiii** sind die beiden Metalle bereits über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden, außerdem sind neben den organischen Substituenten zahlreiche Oxoliganden vorhanden. Dies könnte sich in Kombination mit ihrer Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit bei der Umwandlung in ein kristallines Oxid als Vorteil erweisen, z.B. gegenüber den in der Regel sehr feuchtigkeitsempfindlichen heterometallischen Mo/Bi-Alkoxiden.

In einer Kooperation mit U. Simon<sup>†</sup> wurden die Komplexe  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$  **xiii** und  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_3)_2]$  **xii** von M. Siemons auf ihre Eignung als SSP für die Herstellung nanokristalliner Bismutmolybdatphasen hin untersucht.<sup>164</sup> Metalloxide in nanostrukturierter Form sind für viele Anwendungsbereiche vorteilhaft: als Folge der stark vergrößerten Oberfläche resultieren unter anderem eine größere katalytische Aktivität oder sensorische Empfindlichkeit. Die Erzeugung von Nanoteilchen sollte durch Anwendung des Polyol-Verfahrens bewerkstelligt werden (*vide* 1.2). Die schematische Abfolge des Polyol-Verfahrens am Beispiel von **xiii** zeigt Schema 68. Eine Suspension aus 160 mg **xiii** in 10 mL Diethylenglykol wurde so lange auf 120° C erhitzt bis eine klare Lösung entstanden war. Diese Precursorlösung wurde im Anschluss auf zwei unterschiedliche Weisen hydrolysiert: In einem Fall wurden 0.4 mL Wasser zugegeben (A); in einem zweiten Ansatz wurde die Lösung mit 0.4 mL 65%iger Salpetersäure versetzt (B). In beiden Fällen resultierte eine Suspension, welche im Anschluss weitere fünf Stunden auf 170° C erhitzt wurde.

---

<sup>†</sup> Prof. Dr. Ulrich Simon, Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen.





Schema 68. Ablauf des Polyol-Verfahrens, angewendet auf **xiii** zur Erzeugung von Bismutmolybdat-Nanopartikeln.

Zur Bildung eines kristallinen Oxidgitters wurde der ausgefallene Feststoff nach einer einstündigen Trocknung (400°C) zwölf Stunden auf 700°C erhitzt. Das erhaltene Material wurde durch Pulverdiffraktometrie (Abbildung 30) sowie Rastertunnelmikroskopie (Abbildung 31) analysiert.

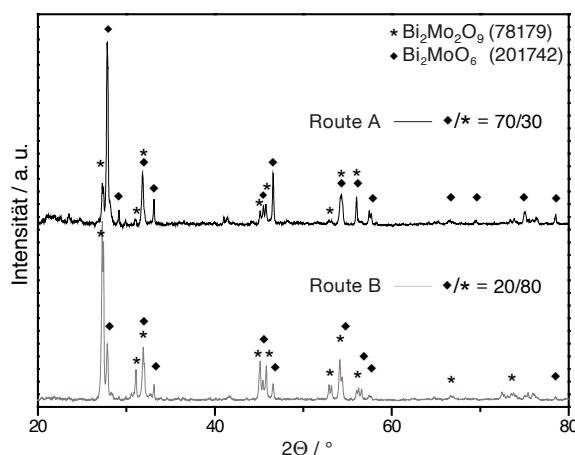


Abbildung 30. Pulverdiffraktogramme der Bismutmolybdatmaterialien aus Hydrolyse A bzw. B.

Wie aus der Abbildung entnommen werden kann, entsteht in keinem der beiden Fälle eine reine Phase aus nur einem Oxid, sondern es wird jeweils eine Mischung aus Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> und Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> erhalten. Route A lässt bevorzugt Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (70%) entstehen, während das Material, welches aus der Hydrolyse von **xiii** mit 65%iger HNO<sub>3</sub> erhalten wird, überwiegend aus Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> besteht (80%). Darüber hinaus wurden allerdings keine weiteren Produkte identifiziert.

Mittels rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen wurde die Morphologie der gebildeten Oxide bestimmt. Wie in Abbildung 31 zu erkennen, sind bei der Umwandlung von **xii** in ein Oxid mittels Polyol-Verfahren auf beiden Routen nicht ausschließlich Nanopartikel entstanden. In beiden Fällen liegt eine Mischung aus Nanopartikeln und Nadeln vor. Letztere haben eine Größe im Bereich von Mikro- bis Millimetern, die Größe der primären Nanopartikel liegt

zwischen 30 und 60 nm (Route A) bzw. 80 und 200 nm (Route B). Die genauere Identifizierung der individuellen Bestandteile mit Hilfe von EDX-Messungen blieb erfolglos.

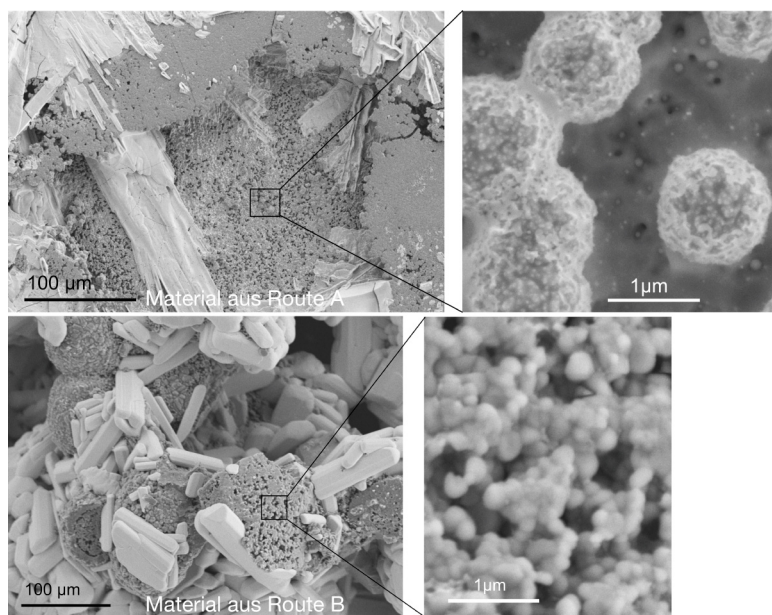


Abbildung 31. Rastertunnelmikroskopische Aufnahmen der Materialien A (aus Route A, oben) und B (Route B, unten).

In Anbetracht dieser Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass bei Verwendung von **xiii** als SSP für die Erzeugung von Bismutmolybdatphasen zwar die gewünschten Mischoxide entstehen und Phasenverunreinigungen durch Segregation der Komponenten ausbleiben. Beim Calcinieren bei 700°C kristallisieren jedoch zwei verschiedene Phasen, und die alleinige Bildung der Oxidphase  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , die ein Bi:Mo-Verhältnis von 1:1 wie im Precursor  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$  aufweist, konnte unter diesen Bedingungen nicht erreicht werden. Auffällig ist jedoch die starke Abhängigkeit der Produktbildung von den gewählten Hydrolysebedingungen, was eine gezielte Bildung nur einer der beiden Phasen unter entsprechend optimierten Bedingungen möglich erscheinen lässt. Interessant wäre in diesem Zusammenhang sicherlich auch eine Untersuchung des Einflusses der Calcinierungstemperatur auf die Zusammensetzung der resultierenden Phasen. Die Verwendung von Diethylenglykol als chelatisierendem Lösungsmittel im Polyol-Verfahren hat sich in Anbetracht der Bildung auch höherdimensionaler Partikel (Nadeln) als nur bedingt geeignet erwiesen, um Bismutmolybdat-Nanoteilchen zu stabilisieren. Doch gibt es auch hier noch genügend Spielraum bei der Wahl der Prozessbedingungen, um die Entstehung größerer Partikel im Lauf der Hydrolyse zu vermeiden.

Da für eine Verwendung von Bismutmolybdaten in Sensoren auch Mischphasen eingesetzt werden können, wurde das auf Route A erzeugte Material (70%  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , 30%  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) im Rahmen der Kooperation mit U. Simon auch auf seine Sensoreigenschaften hin untersucht.<sup>164</sup> Ein Foto des experimentellen Aufbaus zeigt Abbildung 32.

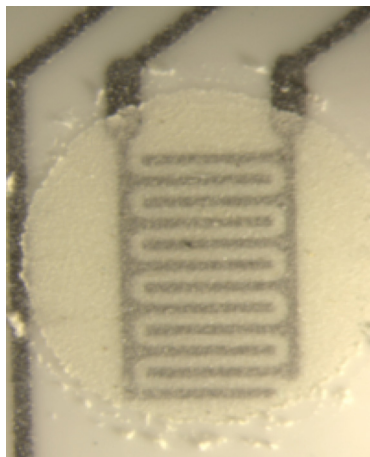


Abbildung 32. Foto des Gassensors mit Bismutmolybdatschicht (Material A).

Der Sensor besteht aus zwei Elektroden (dunkle Flächen), die gleichmäßig mit dem Oxid A beschichtet sind. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt etwa 110  $\mu\text{m}$ . Leitfähigkeitsmessungen ergaben, dass Material A bei erhöhter Temperatur elektrisch leitend ist. Zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Gase auf die Leitfähigkeit des Materials und damit auf den Sensor wurde der Widerstand des Stromkreises unter der Einwirkung verschiedener Gase im Temperaturbereich 400 – 500°C gemessen. Nach jeder Gasexposition wurde mit Luft gespült, um die Einstellung des Nullwertes der Widerstandsmessung zu gewährleisten. Die Gassequenz der untersuchten Gase war:  $\text{H}_2$  (25 ppm), Luft, CO (50 ppm), Luft, NO (5 ppm), Luft,  $\text{NO}_2$  (5 ppm), Luft, Propylen (25 ppm), Luft, EtOH (40 ppm), Luft. Von den eingesetzten Gasen reagierte der Sensor auf NO, Propylen und Ethanol in Form eines Anwachsens des Widerstandes. Die Empfindlichkeit eines Materials auf ein Testgas kann durch folgende Formel angegeben werden:  $S = R_g/R_r - 1$ , ( $R_g > R_r$ ). Dabei ist  $R_g$  der Widerstand unter Gasexposition, während  $R_r$  unter Referenzbedingungen (z.B. Luft) gemessen wird. Neben seiner Empfindlichkeit auf ein Gas ist auch die möglichst unmittelbare Reaktionszeit des potentiellen Sensors auf Eintreten bzw. Ende der Gasexposition wichtig. Abbildung 33 zeigt links die Temperaturabhängigkeit der Sensoreigenschaften unter Exposition zu NO, Ethanol und Propylen. Rechts wird das Reaktionsverhalten des Sensors auf einen (rechteckigen) Gaspuls wiedergegeben.

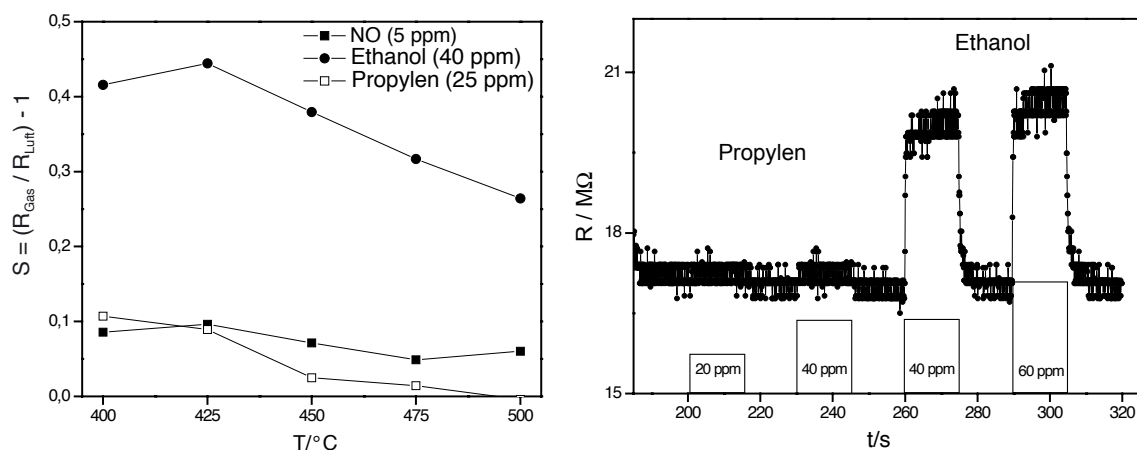


Abbildung 33. Temperaturabhängigkeit der Sensorempfindlichkeit gegenüber einer Exposition zu NO, Ethanol und Propylen (links). Rechts ist das Reaktions- und Relaxationsverhalten bei der Detektion von Ethanol und Propylen dargestellt.

Der Sensor zeigte eine recht ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Ethanol. Wie aus der Abbildung (links) entnommen werden kann, sprach er im untersuchten Temperaturbereich nur schwach auf Stickstoffmonoxid und Propylen an. Zur Bestimmung seines Reaktionsverhaltens wurden mit Hilfe eines Impedanz-Analysators Leitfähigkeitsmessungen bei einer Frequenz von 100 Hz durchgeführt.<sup>164</sup> In Abbildung 33 rechts sind die Ansprech- und Abklingzeiten des Sensors bei Exposition gegenüber Ethanol dargestellt. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 500 °C. Anhand der Messwerte wurde festgestellt, dass der Sensor schnell auf die Gegenwart von Ethanol (40 bzw. 60 ppm) reagiert. Die Ansprechzeit  $\tau_{50}$ , d.h. die Zeit, die benötigt wird bis der Widerstand auf 50% seines Maximalwerts angestiegen ist, betrug weniger als 15 s; die entsprechende Abklingzeit war mit  $\tau_{50} \approx 18$  s nur unwesentlich länger.

Der Einsatz von  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_3)_2]$  **xii** als SSP für die Herstellung von Bismutmolybdatphasen erbrachte im Gegensatz zu dem von **xiii** keine herausragenden Resultate. Das Bi:Mo-Verhältnis in **xii** beträgt 1:2, dementsprechend wurde nach Anwendung des Polyol-Verfahrens die molybdänreichste Phase  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  isoliert, in welcher die Metallatome im Verhältnis 1:1,5 vorliegen. Der bezüglich dieser Phase im Precursor überschüssige Molybdänanteil führte zur einhergehenden Bildung von  $\text{MoO}_3$ . Diese Produktverteilung konnte durch eine systematische Variation der Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ), Reaktionszeit (1 – 5 h) oder Temperatur (150 – 170 °C) nicht zugunsten eines einphasigen Produktes beeinflusst werden. SCM-Aufnahmen des Materials zeigten überdies in jedem Fall die Bildung recht großer Kristallnadeln an, deren Dimensionen sich vom Mikrometer- bis in den Millimeterbereich erstreckten. Auch *in puncto* Sensoreigenschaften konnte dieses Material nicht überzeugen: es wurde lediglich eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Ethanol festgestellt.

### 4.3 Synthese einfacher Organobismut-Alkoxide, Hydroxide und Oxide

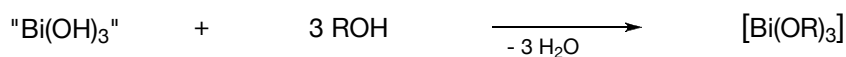
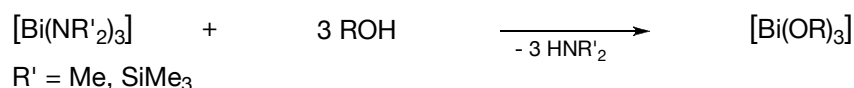
Wie bereits mehrfach angesprochen findet die Herstellung bismuthaltiger oxidischer Materialien derzeit große Beachtung. Das hohe Anwendungspotential, das ihnen zugesprochen wird, in Kombination mit der Tatsache, dass das Metalloid Bismut im Vergleich zu herkömmlich eingesetzten Schwermetallen (wie z.B. Blei) aufgrund seiner vergleichsweise geringen Toxizität von beträchtlicher umweltchemischer Relevanz ist, sind die maßgeblichen Ursachen dafür.<sup>10</sup> Moderne Synthesemethoden (z.B. Sol-Gel Verfahren, Mocvd) zur Herstellung definierter (nanoskaliger) oxidischer Materialien gleichförmiger Partikelgröße und Morphologie basieren auf der Funktionalität geeigneter molekularer Vorstufen. Diese enthalten im Idealfall bereits alle materialkonstituierenden Komponenten und werden kontrolliert und unter milden Bedingungen in das gewünschte Material umgewandelt. Der Einsatz sauerstoffhaltiger (Single Source) Precursoren ist in diesem Zusammenhang naturgemäß vorteilhaft. Der Komplex  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$  **xiii** hat in ersten Versuchen sein Potential als SSP (mit bereits vorgefertigten Mo–O–Bi Strukturelementen) für die Herstellung von Bismutmolybdat-Nanopartikeln erkennen lassen (*vide* 4.2.10). Doch sind heterometallische SSP mit einer geeigneten Komposition nicht immer verfügbar oder nur schwer zu synthetisieren. Die Verwendung von SSP mit „falschen“ Metallverhältnissen führt in der Regel zur Bildung mehrphasiger Produkte, wie z.B. bei der Umwandlung von **xii** („BiMo<sub>2</sub>“) in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3MoO<sub>3</sub> und MoO<sub>3</sub> (*vide* 4.2.10). Diese Umstände machen in vielen Fällen den Einsatz von Precursormischungen erforderlich.

Für die Herstellung bismuthaltiger Materialien haben sich Bismutalkoxide als günstige Komponenten erwiesen, was vermehrte Anstrengungen zu ihrer Synthese und der Erforschung ihrer Eigenschaften zur Folge hatte. Es ist heute eine überschaubare Anzahl an Bismutalkoxiden bekannt,<sup>10</sup> die aber nicht alle die grundlegenden Bedingungen, die an Edukte für die Materialsynthese gestellt werden, erfüllten. Dazu gehören insbesondere eine gute Löslichkeit in organischen Solventien für bestimmte Prozesse (z.B. CVD) aber auch eine hinreichend hohe Flüchtigkeit. Da häufig Bedarf an Alkoxiden mit speziellem Hydrolyse- bzw. Verdampfungsverhalten besteht, besitzt die – nicht unproblematische – Synthese definierter Bismutalkoxide auch heute noch einen hohen Stellenwert in der chemischen Forschung. Schema 69 zeigt eine Zusammenstellung der bisher für die Darstellung von Bismutalkoxiden entwickelten Synthesestrategien.

## SALZMETATHESE



## KONDENSATION



## ALKOHOLYSE



## ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION



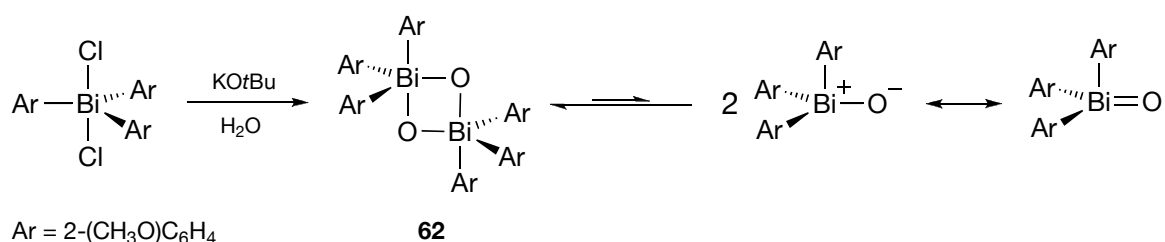
Schema 69. Synthesestrategien zur Herstellung von Bismutalkoxiden.

Endprodukt der vollständigen Hydrolyse von Bismut(III)alkoxiden ist das Bismutoxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Durch partielle Hydrolyse lassen sich jedoch bei geeigneter Reaktionsführung auch Bismutoxoalkoxide bzw. -aryloxide isolieren.<sup>10</sup> Diese werden als Modellverbindungen für Zwischenstufen angesehen, die bei der vollständigen Hydrolyse zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  intermediär gebildet werden, und ihr Studium verspricht einen vertieften Einblick in den Ablauf der Wachstumsprozesse bei der Entstehung von Nanopartikeln, z.B. während eines Sol-Gel Prozesses. Der größte strukturell charakterisierte Cluster, der durch die partielle Hydrolyse von Bismutalk- oder -aryloxiden bisher synthetisiert werden konnte, ist  $[\text{Bi}_9\text{O}_7(\text{OC}_6\text{F}_5)_{13}]$ . Der Einsatz von Bismutsiloxiden hat sich bei der Synthese von noch größeren Bismutoxoclustern als äußerst fruchtbar erwiesen. Ausgehend von einfachen Verbindungen des Typs  $\text{Bi}(\text{OSiR}_3)_3$  konnten Bismutoxosiloxocluster mit bis zu 50 Bismutatomen ( $[\text{Bi}_{50}\text{Na}_2\text{O}_{64}(\text{OH})_2(\text{OSiMe}_3)_{22}]$ ) isoliert und Grundzüge eines Aufbau-Prinzips für die stufenweise Bildung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  abgeleitet werden.

Das bedeutendste binäre Bismut(III)oxid  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zeichnet sich durch eine ausgeprägte Polymorphie aus.<sup>10</sup> Es sind bis zu sechs verschiedene Kristallstrukturen für  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bekannt, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften stark voneinander unterscheiden. Dagegen ist das binäre Bismut(V)oxid  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  nur unter hohem Sauerstoffdruck beständig. Die Oxidationsstufe +V lässt sich in ternären Oxiden wie beispielsweise  $\text{NaBiO}_3$  stabilisieren. Letzteres ist ein starkes Oxidationsmittel und wurde für die Oxidation von Alkoholen, Phenolen und Olefinen eingesetzt. In Gegenwart von Essigsäure wird die C–C Bindung in Glykolen gespalten.<sup>165</sup>

Die metallorganischen Bismut(V)oxide  $\text{Ar}_3\text{BiO}$  und  $(\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O}$  sind im Gegensatz zum anorganischen  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  recht stabil. Die Synthese von  $\text{Ar}_3\text{BiO}$  hat sich allerdings zunächst als äußerst problematisch erwiesen, obwohl es einen frühen Bericht gibt, der von der Isolierung des

Hydrats von Triphenylbismutoxid,  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OH})_2$ , handelt.<sup>166</sup> An dieser Stelle finden sich auch erste Hinweise auf die Oxidationskraft dieser Verbindungen. Zum Beispiel wurde nach Lösen des  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OH})_2$  in Ethanol der charakteristische Geruch von Acetaldehyd wahrgenommen. Diese Resultate konnten aber in der Folge nicht reproduziert werden.<sup>167</sup> Schließlich gelang es *G. Goel* und *H. S. Prasad* 1972  $\text{Ph}_3\text{BiO}$  ausgehend von  $\text{Ph}_3\text{BiCl}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu synthetisieren.<sup>122</sup> Dieselben Autoren berichteten auch von der erstmaligen Isolierung der vom  $\text{Ph}_3\text{BiO}$  abgeleiteten  $\mu$ -Oxo Bistriarylbi(bismut(v))komplexe  $(\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O}$ .<sup>122</sup> Die Darstellung von  $\text{Ar}_3\text{BiO}$  durch Oxidation von Triarylbi(bismut(v))oxiden war zuvor mit Oxidantien wie  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{SeO}_2$  erfolglos geblieben, und diese Strategie reüssierte erst später mit Verwendung von  $\text{PhIO}$ .<sup>167</sup> Strukturelle Informationen über die organischen  $\text{Bi}^{\text{V}}$ -Oxide gab es im Fall der  $\mu$ -Oxo Derivate schon früh (1975). In  $(\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{ClO}_4))_2\text{O}$  sind zwei trigonal-bipyramidale  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{ClO}_4)\text{O}$  Fragmente über eine gewinkelte  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$  Brücke miteinander verknüpft. Die  $\text{ClO}_4^-$ -Substituenten sind, wie es für trigonal-bipyramidale  $\text{Ar}_3\text{BiX}_2$  mit elektronegativen Substituenten X nicht anders zu erwarten ist, *trans* zur Sauerstoffbrücke angeordnet.<sup>132a</sup> Die Bestimmung der Molekülstruktur für einen Vertreter der Triarylbi(bismut(v))oxide gelang dagegen erst vor kurzem.<sup>123</sup> Mittlerweile hat sich herausgestellt, dass die formal doppelt gebundene  $\text{Bi}=\text{O}$  Funktion eher als zwitterionische  $\text{Bi}^+-\text{O}^-$  Einheit angesehen werden sollte. Dies hat in der Regel polymere Strukturen zur Folge, vermutlich unter Ausbildung von  $[-\text{Ar}_3\text{Bi}-\text{O}-]$  Ketten, und äußert sich in der üblicherweise beobachteten geringen Löslichkeit dieser Oxide. *Y. Matano et al.* konnten anhand der Kristallstruktur von  $(o\text{-Ans})_3\text{BiO}$  ( $\text{Ans} = \text{OCH}_3$ ) zeigen, dass sich die Polymerisation durch Anwesenheit geeigneter *ortho*-Substituenten zurückdrängen lässt: Zwei Moleküle  $(o\text{-Ans})_3\text{BiO}$  dimerisieren im festen Zustand infolge der stark polarisierten  $\text{Bi}=\text{O}$  Bindung unter Ausbildung eines planaren  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ -Ringes mit *cis* angeordneten Sauerstoffatomen (Schema 70).<sup>123</sup>

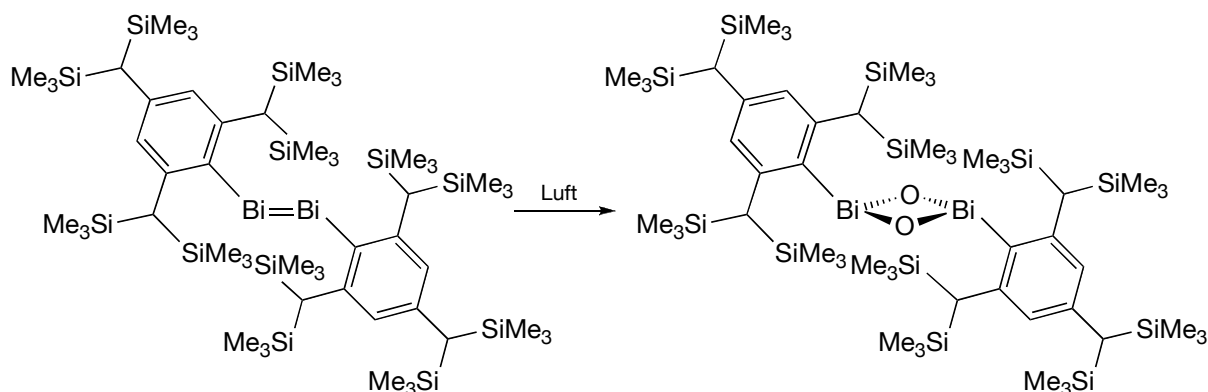


Schema 70. Synthese und molekulare Konstitution von  $(o\text{-Ans})_3\text{BiO}$ .

Triarylbi(bismut(v))oxide haben im Gegensatz zu ihren Homologen eine ausgesprochene Oxidationskraft und können primäre und sekundäre Alkohole unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen oxidieren.<sup>123,167</sup> Gleiches gilt für das  $\mu$ -Oxoderivat  $(\text{Ar}_3\text{BiCl})_2\text{O}$ , welches sich insbesondere für die Oxidation allylischer Alkoholfunktionen eignet.<sup>168</sup> Bismut(v)oxoalkoxide der hypothetischen Formel  $\text{Ar}_2\text{BiO}(\text{OMe})$  wurden gleichermaßen zur Oxidation verschiedener organischer Stoffe eingesetzt.<sup>169</sup> Ihre Existenz wurde in der

Literatur aber stark angezweifelt, da sich die angegebene Synthesevorschrift „trotz zahlreicher Versuche“ nicht reproduzieren ließ.<sup>123</sup>

Bismutorganische Oxide mit Bismut in der Oxidationsstufe +III sind in Form der *Bis*(diorganobismut)oxide  $(R_2Bi)_2O$  bekannt (*vide* 4.3.2). Ein bemerkenswertes Molekül ist das *Bis*(aryl-bismut)dioxid 1,3,2,4-Dioxadibismetan  $(Tbt)Bi(\mu O)_2Bi(Tbt)$  ( $Tbt = 2,4,6$ -Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl), dessen Kristallstruktur an einem Einkristall ermittelt wurde, der sich bei Luftkontakt aus einem Kristall des Dibismuthens  $(Tbt)Bi=Bi(Tbt)$  gebildet hatte (Schema 71).<sup>69</sup>



Schema 71. Umwandlung des Dibismuthens  $(Tbt)Bi=Bi(Tbt)$  in das Oxid  $(Tbt)Bi(\mu O)_2Bi(Tbt)$ .

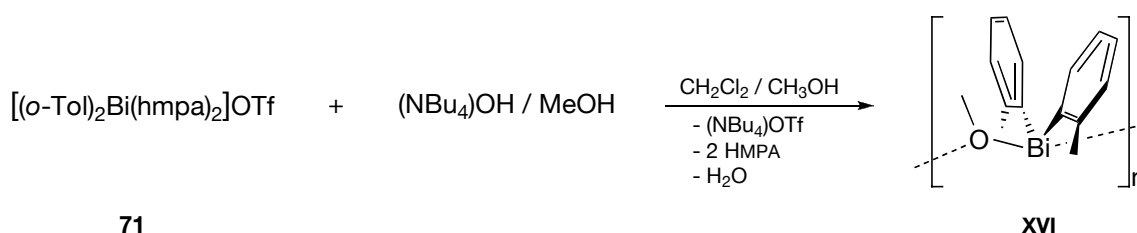
Es existieren nur wenige definierte Bismuthydroxide. Dies mag an der großen Neigung der  $BiOH$ -Funktion liegen, Kondensations- und Aggregationsprozesse einzugehen, deren Konsequenz die schnelle Umwandlung von  $BiOH$ - in  $BiOBi$ -Gruppen ist. So fällt beim Versetzen einer Bismut(III)salzlösung mit  $OH^-$  kein definiertes  $Bi(OH)_3$  aus, sondern ein Stoff, der eher als Hydrat des Oxids,  $Bi_2O_3 \cdot xH_2O$ , angesehen werden muss. In wässriger Lösung existieren im stark alkalischen Milieu  $[Bi(OH)_4]^-$ -Ionen, unter weniger basischen Bedingungen liegen dagegen polynukleare Teilchen wie  $[Bi_9(OH)_{22}]^{5+}$  vor. In der Literatur wird gelegentlich von „frisch gefälltem  $Bi(OH)_3$ “ berichtet, welches z.B. als Reagens für eine Kondensationsreaktion mit Triethanolamin zum Alkoxid  $Bi(OCH_2CH_2)_3N$  eingesetzt wurde.<sup>170</sup> Dieses „ $Bi(OH)_3$ “ sollte folglich eher als ein Stoff der Zusammensetzung „ $BiO(OH)$ “ angesehen werden. In Gegenwart von Wasser liegen die Bismut(V)oxide  $Ar_3BiO$  in hydratisierter Form  $[HO-Ar_3Bi-(O-BiAr_3)_n-OH]$  unterschiedlicher Kettenlänge vor, wenn in *ortho*-Position keine Donorgruppe vorhanden ist.<sup>123,166</sup> Die  $OH$ -Funktionen wurden in diesen Fällen  $^1H$ -NMR spektroskopisch identifiziert. Für das Tetraarylbismutoniumhydroxid  $(o-Ans)_4BiOH \cdot 3H_2O$  gibt es dagegen keine eindeutigen spektroskopischen Befunde, und Zeugnis für seine Existenz gibt neben einer richtigen Elementaranalyse lediglich die Folgereaktion mit  $HBF_4$  zu  $[(o-Ans)_4Bi]BF_4$ .<sup>171</sup>



### 4.3.1 Synthese von Di(*ortho*)tolylbismutmethoxid, $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$ **xvi**

Wie in 4.2.9 beschrieben war es nicht möglich gewesen, die Natur aller Produkte aus der Reaktion von **xiii** mit einer methanolischen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid zu bestimmen, doch war im Rahmen dieser Experimente die strukturelle Charakterisierung des Diorganobismut(III)hydroxids  $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$  **xv** gelungen. Im Hinblick auf eine gezielte Synthese von **xv**, wurde das Verhalten des im Vergleich zu **xiii** leichter zugänglichen Eduktes  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  **71** in Gegenwart von Hydroxidionen untersucht: Da bei der in Schema 67 gezeigten Umsetzung **xiii** lediglich eine Substitutionsreaktion eingegangen war, wurde eine ähnliche Reaktivität auch für **71** angenommen.

Bei der Reaktion von **71**, gelöst in Dichlormethan, mit einer einmolaren Lösung von  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  in Methanol bildete sich eine geringe Menge eines weißen Feststoffes. Er war in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und einer IR-spektroskopischen Analyse zu Folge konnte die Anwesenheit organischer Gruppen ausgeschlossen werden, so dass es sich vermutlich um eine rein anorganische Bismutverbindung handeln dürfte. Einengen und Abkühlen der filtrierten Reaktionslösung führte zur Bildung eines weißen Feststoffes, dessen spektroskopische Analysen ( $^1\text{H}$ -NMR, IR) jedoch entgegen den Erwartungen keinerlei Hinweise auf das Vorliegen einer OH-Gruppe lieferten. Nachdem Einkristalle hinreichender Qualität gezüchtet worden waren, konnte die Konstitution der gebildeten Verbindung schließlich mittels einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden: Überraschenderweise reagiert **71** mit  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  zum Diorganobismutalkoxid  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$  **xvi** (Schema 72).



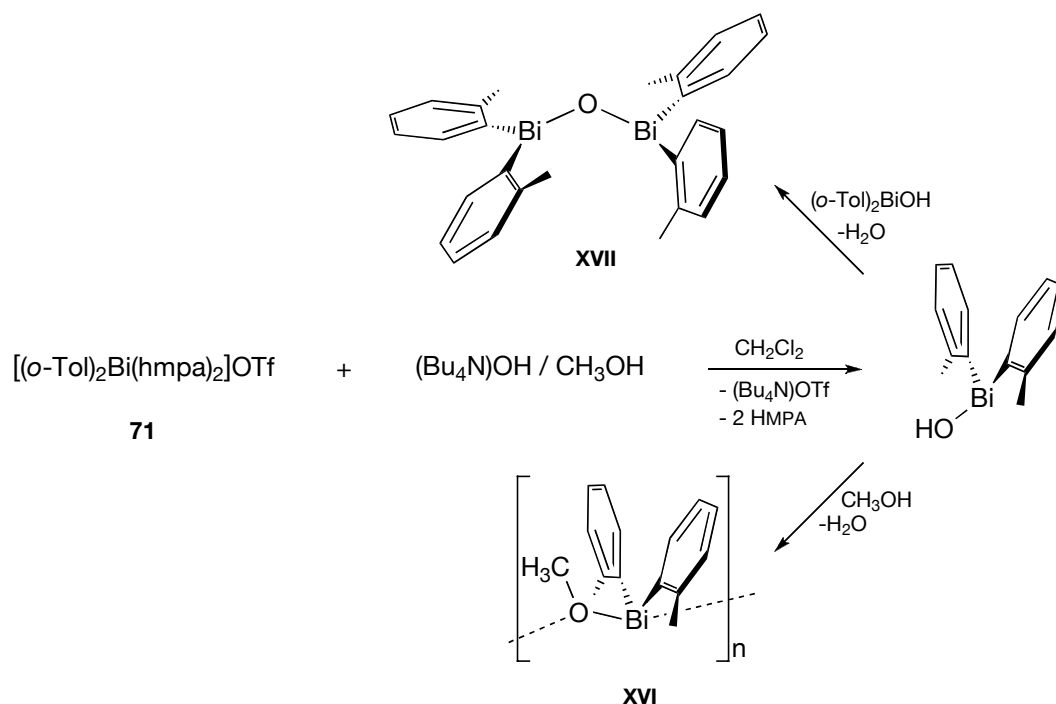
Schema 72. Synthese von **xvi** durch Reaktion von **71** mit  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  in Gegenwart von Methanol.

Die Bildung von **xvi** muss zwangsläufig auf die Anwesenheit des Methanols zurückgeführt werden, welches zusammen mit dem Hydroxid dem Reaktionsgemisch hinzugefügt wurde. Eine Reaktion von **71** mit Methanol zu **xvi** ist allerdings schon deswegen höchst unwahrscheinlich, insofern ein Derivat von **71** existiert, in welchem anstelle von HMPA *Methanol* an das Bismutzentrum koordiniert ( $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{MeOH})_2]\text{OTf}$ ).<sup>145</sup> Es ist daher anzunehmen, dass in einem ersten Schritt  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  zunächst wie vorgesehen mit  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  zu  $(\text{NBu}_4)\text{OTf}$  und  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}$  reagiert (dabei werden sicherlich auch koordinative Wechselwirkungen zwischen dem  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentrum und den im Reaktionsgemisch anwesenden HMPA-Molekülen existieren). Durch die Anbindung an das stark lewissaure  $\text{Bi}^{\text{III}}$ -Zentrum erhöht sich die Reaktivität des

Hydroxidsubstituenten, so dass es umgehend mit dem in der Lösung vorhandenen Methanol unter Bildung von **xvi** weiterreagiert (*vide* 4.3.3). Die Kondensation eines Bismuthydroxidderivats mit einem Alkohol zu einem Alkoxid wurde in der Vergangenheit bereits für die Synthese von Bismuttriethanolamin  $\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  aus Triethanolamin, „ $\text{Bi}(\text{OH})_3$ “ und Natriumethanolat genutzt.<sup>170</sup> Die Bildung von  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$  über Wasserabspaltung erscheint aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit von Bismutalkoxiden dennoch etwas überraschend. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch könnte in dem während der Reaktion ausfallenden weißen Feststoff zu finden sein. Dieser ist wohl das Produkt parallel ablaufender Hydrolysereaktionen.<sup>†</sup> Je nach den gewählten Reaktionsbedingungen entsteht in mehr oder minder großen Anteilen ein weiteres Nebenprodukt. Mit Hilfe eines Massenspektrums und  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischer Daten wurde dieses als *Bis(di(ortho)tolylbismut)oxid*  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOBi}(o\text{-Tol})_2$  **xvii** identifiziert.<sup>‡,172</sup> **xvii** ist das Produkt der Kondensation von zwei Molekülen **xv** und seine Bildung lässt sich stark zurückdrängen, wenn die Reaktionslösung durch Zugabe von Methanol verdünnt wird. Durch mehr Methanol im Reaktionsgemisch sinkt die Konzentration des Bismuthydroxids und damit auch die Wahrscheinlichkeit für eine Autokondensation, während sie sich für die Methanolyse von  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}$  erhöht. In Schema 73 sind die Reaktionen zusammengefasst, die im System  $(\text{NBu}_4)\text{OH} / [(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  in Gegenwart von Methanol stattfinden.

<sup>†</sup> Tatsächlich wird **xvi** durch eine „einfache“ Hydrolyse wieder in das Hydroxid **xv** überführt, und es ist daher anzunehmen, dass ein Teil des Alkoxides mit gleich mehreren Äquivalenten des gebildeten Wassers zu der beobachteten, rein anorganischen Bismutspezies abreagiert, so dass das Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wird.

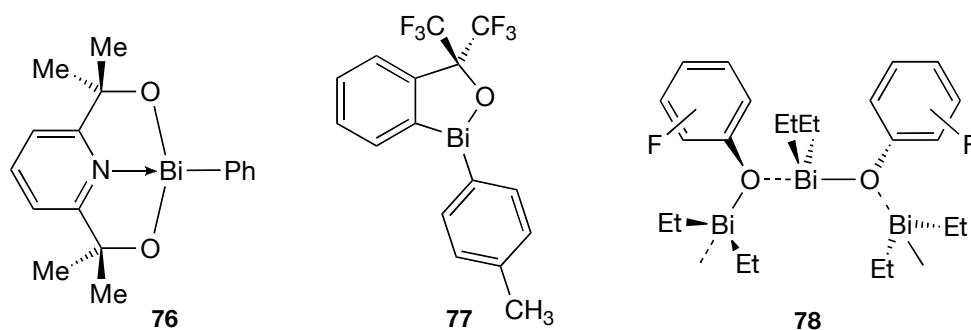
<sup>‡</sup> Die  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopischen Daten von **xvii** sind literaturbekannt.<sup>123b</sup>



Schema 73. Konkurrierende Umwandlung von  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}$  in  $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOCH}_3]_n$  oder  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOBi}(o\text{-Tol})_2$ .

**XVI** ist das erste Diorganobismutalkoxid, das strukturell charakterisiert werden konnte (Abbildung 34). Das zunehmende Interesse an Bismutalkoxiden hat in den letzten Jahren zur Synthese verschiedener Vertreter dieser Verbindungsklasse geführt, und in manchen Fällen konnten die zugehörigen Molekülstrukturen ermittelt werden. Es handelt sich in der überwiegenden Zahl der Fälle um homoleptische Alkoxide  $\text{Bi}(\text{OR})_3$  oder Aryloxide  $\text{Bi}(\text{OAr})_3$ . Nicht-homoleptische Bismutalkoxide und -aryloxide  $\text{R}_x\text{Bi}(\text{OR}')_{3-x}$  bzw.  $\text{R}_x\text{Bi}(\text{OAr})_{3-x}$  ( $x = 1, 2$ ) sind dagegen eher selten. *M. Wieber* und *U. Baudis* berichteten zwar schon früh über die Darstellung einiger Organobismutalkoxide mittels Metathesereaktionen zwischen Organobismuthalogeniden und Natriumalkoxiden.<sup>173</sup> Doch sind solche Synthesen recht aufwendig, da sich die Abtrennung der zugleich entstandenen Alkalisalze meist als problematisch erweist. Die auf diese Weise synthetisierten Organobismutalkoxide wurden in Folgereaktionen meist *in situ*, ohne ihre vorherige Isolierung umgesetzt.<sup>174</sup> Die Bestimmung der Molekülstruktur erfolgte in keinem dieser Fälle, doch wurde die schlechte Löslichkeit der Verbindungen  $\text{R}'\text{Bi}(\text{OR})_2$  bzw.  $\text{R}'_2\text{Bi}(\text{OR})$  ( $\text{R}' = \text{Ph, Me}$ ;  $\text{R} = \text{z.B. Me, Et u.a.}$ ) in organischen Lösungsmitteln auf das Vorliegen oligomerer Strukturen infolge intermolekularer sekundärer Bi–O Wechselwirkungen zurückgeführt.<sup>173</sup> Zuvor war bereits über die Darstellung des sublimierbaren  $\text{Et}_2\text{BiOEt}$  durch Reaktion von *in situ* generiertem  $\text{Et}_2\text{BiBr}$  mit  $\text{NaOEt}$  berichtet worden.  $\text{Et}_2\text{BiOEt}$  kann auch durch Oxidation von  $\text{Et}_3\text{Bi}$  mit Sauerstoff erhalten werden, „falls dabei keine heftige Explosion erfolgt“ (*Sic!*).<sup>175,107</sup> Es erfolgte eine korrekte Analyse des Bismutgehaltes doch lässt die angebliche gute Wasserlöslichkeit von  $\text{Et}_2\text{BiOEt}$  Zweifel an der vorgeschlagenen Konstitution aufkommen. Beispiele für strukturell charakterisierte Organobismutalkoxide (Schema 74) sind u.a.  $\text{PhBi}(2,6\text{-(CMe}_2\text{O)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})$  **76**<sup>174b</sup> und  $(p\text{-Tol})\text{Bi}(2\text{-(C(CF}_3)_2\text{O)C}_6\text{H}_4)$  **77**, anhand dessen Untersuchun-

gen zur *edge-inversion* (vide 4.1.6) durchgeführt wurden.<sup>95</sup> In diesen Beispielen ist der Alkoxidsubstituent allerdings in einen Chelatring eingebunden. Die Komplexe  $[\text{Et}_2\text{BiOAr}_F]_n$  **78** ( $\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{F}_5$ ) und  $[\text{Et}_2\text{BiOPh}]$  **79** sind abgesehen davon, dass es sich um Aryloxide handelt, am ehesten mit **xvi** zu vergleichen.<sup>176</sup>



Schema 74. Strukturell charakterisierte Organobismutalkoxide.

$[(o\text{-Tol})_2\text{BiOCH}_3]_n$  wurde, wie bereits in 4.1.8 und 4.1.9 diskutiert, als Ausgangsstoff für die Synthese der Molybdocen-Diorganobismutmonohydride  $[\text{R}^i\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(o\text{-Tol})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  **viii**;  $\text{R} = \text{H}$  **ix**) eingesetzt. **xvi** reagiert bei Raumtemperatur glatt mit den Molybdocendihydriden  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  und  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  unter Eliminierung von Methanol.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass **xvi** in der Literatur im Rahmen von Untersuchungen bezüglich der Oxidationskraft von Acyliminotriarylbiutanen  $\text{Ar}_3\text{Bi}=\text{NCOR}$  als mögliches Produkt der Reaktion mit Ethanol diskutiert wurde, ohne dass jedoch eine genauere Charakterisierung erfolgte.<sup>123b,172</sup>

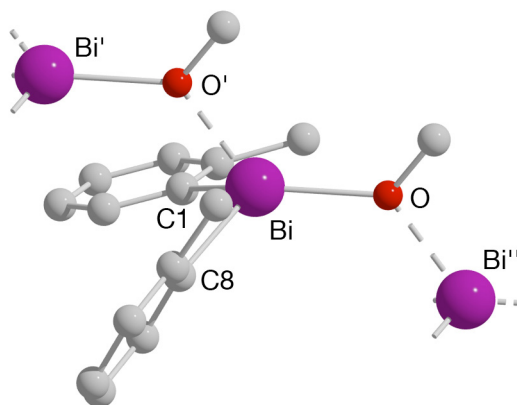


Abbildung 34. Molekülstruktur von **xvi**; alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–C1 2.270(6), Bi–C8 2.308(6), Bi–O 2.295(5), Bi–O' 2.399(5), O–C15 1.42(2); Bi–O–Bi'' 123.7(3), O'–Bi–O 123.7(3), C1–Bi–O 129.4(2), C8–Bi–O 117.5(2), C1–Bi–O' 90.9(2), C8–Bi–O' 89.2(2), C1–Bi–C8 96.2(3), Bi–O–C15 124.5(5), C15–O–Bi'' 111.7(5).

### Analytische Charakterisierung von $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$ **xvi**

In **xvi** ist das Bismutatatom kovalent mit zwei Toly-Kohlenstoffatomen und dem Sauerstoffatom des Methoxysubstituenten verbunden. Wie zu erwarten bestehen zusätzliche sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoff- und Bismutatomen benachbarter Moleküle, und eine polymere Kettenstruktur ist die Folge. Der Winkel der O'–Bi–O Einheit ist mit  $123.7(3)^\circ$  allerdings weit davon entfernt linear zu sein, und in **xvi** wird eher eine verzerrt tetraedrische denn die übliche wippenförmige Geometrie eingenommen.<sup>†</sup> Diese Abweichung ist, besonders im Vergleich zur typischen Molekülstruktur des stark verwandten Hydroxids **xv** (vide 4.3.3), etwas verwunderlich und muss mangels einer besseren Deutungsmöglichkeit auf den Einfluss starker Kristallpackungskräfte zurückgeführt werden, die der Ausbildung einer stärker linearen sekundären Bindung entgegenstehen. In den ebenfalls polymeren Aryloxiden **78** und **79** dagegen (Schema 74) wird eine nahezu perfekte wippenförmige Geometrie mit linearer O–Bi–O' Anordnung (**78**:  $179.54(4)^\circ$ ; **79**:  $179.0(3)^\circ$ ) beobachtet. Konsequenterweise sind die Bi–O Abstände dort annähernd identisch. Außerdem sind sie größer (**78**:  $2.4105(7)$ ; **79**  $2.382(7)$  Å) als diejenigen in **xvi** (Bi–O  $2.295(5)$ , Bi–O'  $2.399(5)$  Å). Da keine strukturellen Informationen über Diorganobismutalkoxide in der Literatur existieren, ist es an dieser Stelle sinnvoll, **xvi** auch mit homoleptischen Bismutalkoxiden zu vergleichen. In  $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)_3$  **80** sind die Bi–O Bindungslängen mit durchschnittlich  $2.074(4)$  Å recht kurz,<sup>59</sup> was darauf zurückgeführt wurde, dass **80** im Festkörper in monomerer Form vorliegt. In der Regel führt die Lewis-Acidität des Bismutzentrums bei Alkoxiden mit weniger sperrigen organischen Resten zu einer mehr oder minder stark ausgeprägten Aggregation der Moleküle über sekundäre (Bi–)O...Bi Wechselwirkungen. Die Bi–O Bindungsabstände in dimeren oder oligomeren Strukturen sind (von terminalen Bi–O Einheiten ohne *trans* ständige Sauerstoffatome abgesehen)<sup>59</sup> länger als in **80** und mit denjenigen im polymeren **xvi** vergleichbar. Im ebenfalls polymeren  $[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3]_\infty$  **81** werden beispielsweise für die primären (RO... )Bi–OR bzw. sekundären RO...Bi(–OR) Bindungen Abstände von durchschnittlich  $2.216$  bzw.  $2.531$  Å gemessen.<sup>61</sup> Die primären Bi–OR Bindungen sind damit etwas kürzer als in **xvi**, und naturgemäß gilt das Umgekehrte für die sekundären Bi...OR Abstände: Die Konsequenz der im Vergleich zu **81** etwas stärkeren (und damit kürzeren) sekundären Bindungen in **xvi** ist somit eine Verlängerung der primären Bindungen.<sup>115,116</sup> Im dimeren Alkoxid  $[\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3(\text{thf})]_2$  werden zu den verbrückenden Sauerstoffatomen Bi–O Bindungslängen von  $2.188(7)$  und  $2.688(7)$  Å gemessen.<sup>177</sup> Wegen der geringen Donorstärke des Hexafluoroisopropylatliganden ist der Unterschied zwischen primärer und sekundärer Bi–O Bindung hier noch stärker ausgeprägt als in **81**.

<sup>†</sup> Die beobachteten Bindungswinkel verbieten auch eine Beschreibung der Struktur als quadratisch-planar, was unter Annahme der Existenz eines stereochemisch aktiven Elektronenpaares am Bismutatatom prinzipiell möglich wäre.

Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **xvi** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; *vide* 8.B) erscheinen im aromatischen Verschiebungsbereich vier Multipletts für die *o*-Tolylprotonen. Zwei Dubletts lassen sich den zum *ipso*- $\text{C}^{\text{Bi}}$ - (8.38 ppm) und  $\text{C}^{\text{CH}_3}$ -Atom (7.19 ppm) *ortho* stehenden CH-Gruppen zuordnen. Die verbleibenden *pseudo* Tripletts (7.30, 7.09 ppm) sind die Resonanzen der beiden anderen CH-Atome. Ferner werden je ein Singulett für die Methoxy- (4.23 ppm) und Tolyl  $\text{CH}_3$ -Gruppe (2.11 ppm) detektiert.

Im IR-Spektrum (KBr; *vide* 8.B) von **xvi** findet man die charakteristischen Absorptionsbanden einer  $\text{OCH}_3$ -Gruppe bei  $2785\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu^{\text{OC-H}}$ ) und  $1020\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu^{\text{C-O}}$ ). Die Bande bei  $616\text{ cm}^{-1}$  kann der  $\nu^{\text{Bi-O}}$  Mode zugeordnet werden. Darüber hinaus ist natürlich das Schwingungsmuster der Tolylsubstituenten erkennbar, welches in ähnlicher Form auch in den Spektren anderer Verbindungen mit dem  $(o\text{-Tol})_2\text{Bi}$  Strukturelement vorhanden ist.

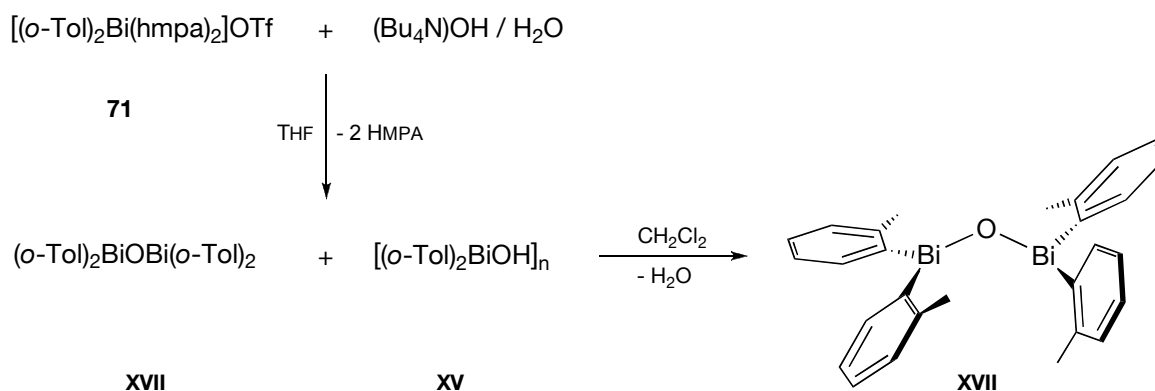
Im Massenspektrum (EI,  $m/z$ ) von **xvi** erscheint ein Molekülmassenpeak sehr geringer Intensität (422). Peaks bei 390 und 300 entsprechen den ionisierten Fragmenten  $(o\text{-Tol})_2\text{Bi}^+$  und  $(o\text{-Tol})\text{Bi}^+$ .

#### 4.3.2 Synthese von Bis(di(*ortho*)tolylbismut)oxid, $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOBi}(o\text{-Tol})_2]$ **xvii**

Wie in 4.3.1 beschrieben führt die Reaktion zwischen  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  **71** und  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  in Gegenwart von Methanol nicht zur Bildung des Diorganobismuthydroxids sondern zum Alkoxid  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$  **xvi**. Dieses scheint dabei aus der Kondensationsreaktion zwischen intermediär gebildetem  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}$  und Methanol hervorzugehen. Zur Vermeidung dieser Nebenreaktion war es demnach sinnvoll, **71** und  $\text{OH}^-$ -Ionen in Abwesenheit potentieller Reaktionspartner für das Hydroxid miteinander reagieren zu lassen.

Dies berücksichtigend wurde **71** mit einer wässrigen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid umgesetzt. Die Anwesenheit der HMPA-Liganden beugt einer (unkontrollierten) Hydrolyse von **71** vor,<sup>145</sup> und eine Reaktion des entstehenden  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}$  mit Wasser (analog zu derjenigen mit Methanol) würde zu einem Produkt der gleichen Zusammensetzung führen. Die Zugabe einer wässrigen Lösung von  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  zu einer Lösung von **71** in THF führte zur Bildung eines weißen Niederschlags, der einer IR-Analyse zu Folge aus einer Mischung von  $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$  **xv** und  $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOBi}(o\text{-Tol})_2]$  **xvii** bestand. Die Intensitätsverhältnisse im Schwingungsspektrum deuteten die Entstehung erheblicher Mengen von **xv** an, in einem von der gleichen Substanz aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) waren dagegen die Resonanzen von **xvii** vorherrschend. Nur ein Signalsatz geringer Intensität zeugte von der Anwesenheit einer zweiten Substanz mit  $(o\text{-Tol})\text{Bi}$ -Gruppierung. Diese Beobachtungen ließen folgende Schlussfolgerungen zu: Die veränderten Reaktionsbedingungen lassen verstärkt das Hydroxid entstehen. Gleichzeitig steigt aber auch der Anteil des gebildeten Oxids, welches ein Produkt der Kondensation zweier Moleküle **xv** ist. Die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren, die von Mischungen von **xv** und

**xvii** aufgenommen wurden, sprechen dafür, dass in Lösung eine – in Abwesenheit anderer Reaktionspartner – recht schnelle Kondensation von **xv** zu **xvii** erfolgt. Das zweite Kondensationsprodukt, H<sub>2</sub>O, wurde NMR-spektroskopisch unter Verwendung getrockneter Lösungsmittel nachgewiesen. Zur Isolierung des reinen Oxids **xvii** wurde die Mischung aus [(*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOH]<sub>n</sub> und [(*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOBi(*o*-Tol)<sub>2</sub>] in Dichlormethan aufgelöst und zehn Minuten gerührt. Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Hochvakuum ergab eine Substanz, deren IR Spektrum keinerlei Anzeichen für die Anwesenheit des Hydroxids **xv** mehr lieferte (Schema 75).



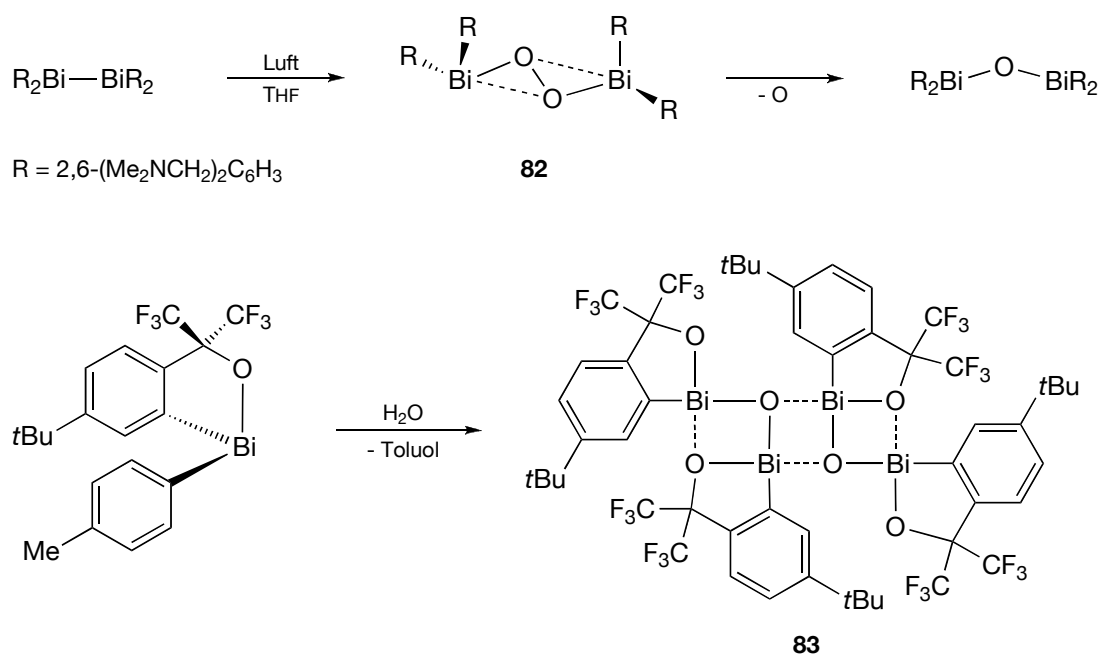
Schema 75. Darstellung von (*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOBi(*o*-Tol)<sub>2</sub> durch Autokondensation von (*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOH.

Einkristalle von **xvii**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch langsames Aufkonzentrieren einer Lösung der reinen (hydroxidfreien!) Substanz in getrocknetem Toluol bei –30°C erhalten werden. Das Arbeiten unter strikt wasserfreien Bedingungen stellte sich hierbei als entscheidend heraus, da sich ansonsten **xvii** partiell in das Hydroxid **xv** umwandelt, welches dann aufgrund seiner besseren Kristallisationseigenschaften schneller auskristallisiert als **xvii**. Letzteres kann man sich allerdings für die Isolierung von reinem **xv** zu Nutze machen (*vide* 4.3.3).

Nur wenige Beispiele für *Bis*(diorganobismut)oxide (R<sub>2</sub>Bi)<sub>2</sub>O sind literaturbekannt. Es wird angenommen, dass derartige Spezies bei der Oxidation organischer Bismutine R<sub>3</sub>Bi intermediär gebildet werden.<sup>178</sup> Bei der Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit [(*o*-Ans)<sub>3</sub>BiO]<sub>2</sub> (*o*-Ans = 2-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) entsteht ((*o*-Ans)<sub>2</sub>Bi)<sub>2</sub>O.<sup>123</sup> Die Synthese von Verbindungen des Typs (R<sub>2</sub>Bi)<sub>2</sub>O ist durch Oxidation von Tetraorganodibismutanen R<sub>2</sub>BiBiR<sub>2</sub> mit Luftsauerstoff möglich.<sup>†</sup> Eine alternative Darstellungsmethode ist die alkalische Hydrolyse der entsprechenden Diorganobismuthalogenide R<sub>2</sub>BiX (X = Cl, Br).<sup>152</sup> Die bei der Synthese von **xvii** gewonnenen Erkenntnisse lassen es plausibel erscheinen, dass sich bei diesen Reaktionen zunächst das entsprechende R<sub>2</sub>BiOH Hydroxid bildet, welches dann zum Oxid kondensiert. Das methyl-

<sup>†</sup> Durch ähnliche Insertionen in die reaktive Bi–Bi Bindung wurden auch Derivate (R<sub>2</sub>Bi)<sub>2</sub>E mit S, Se und Te-Atomen synthetisiert.<sup>152a</sup>

substituierte Derivat ( $R = \text{Me}$ ) ist thermisch instabil,<sup>179</sup> und die bisher einzige strukturelle Charakterisierung eines *Bis*(diarylbi-mut)oxids gelang im Fall von  $(\text{Mes})_2\text{BiOBi}(\text{Mes})_2$  **72**.<sup>152</sup> Die Oxidation eines Dibismutans mit  $R = 2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  führte zunächst zum Peroxid  $(\text{R}_2\text{Bi})_2(\text{O}_2)$  **82**, dessen Kristallstruktur bestimmt wurde. Es ist im gelösten Zustand bei Raumtemperatur unbeständig und zersetzt sich zu  $(\text{R}_2\text{Bi})_2\text{O}$  (Schema 76).<sup>180</sup> Die Bildung des Oxids  $[(\text{R}_f\text{Bi})_2\text{O}]_2$  **83** ( $\text{R}_f = 2-\text{C}(\text{CF}_3)\text{O}-5-\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$  bei der Hydrolyse von  $\text{R}_f(p\text{-Tol})\text{Bi}$  wurde auf die Kondensation eines intermediär gebildeten Bismuthydroxids  $\text{R}_f\text{BiOH}$  zurückgeführt, für dessen Existenz allerdings keine analytischen Befunde angegeben wurden. Das Bismutzentrum ist in diesem Fall durch zwei elektronegative Atome substituiert und zusätzliche sekundäre Wechselwirkungen als Folge der erhöhten Lewis-Acidität führen zu einer dimeren, treppenförmigen Molekülstruktur, welche auch in Lösung beibehalten wird (Schema 76).<sup>181</sup>



Schema 76. Beispiele für literaturbekannte Bismut(III)oxide.

An dieser Stelle gilt es anzumerken, dass  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOBi}(o\text{-Tol})_2$  in der Literatur zwar erwähnt, aber nicht vollständig charakterisiert wurde. Es bildet sich bei der Oxidation primärer und sekundärer Alkohole mit  $[(o\text{-Tol})_3\text{Bi}(\text{OH})]_2\text{O}$ , welches dem Hydrat des Bismut(v)oxids  $(o\text{-Tol})_3\text{BiO}$  entspricht.<sup>123b</sup> In geringen Ausbeuten entsteht **xvii** auch bei der thermischen Zersetzung von  $(o\text{-Tol})_3\text{BiO}$ . Bei der Oxidation von Methanol oder Ethanol durch das Acylimino-triarylbi-mut  $(o\text{-Tol})_3\text{Bi}=\text{NCOAr}$  ( $\text{Ar} = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) entsteht ebenfalls **xvii**,<sup>172</sup> und es wurde zu Vergleichszwecken durch alkalische Hydrolyse von **71** mit  $\text{NaOH}$  synthetisiert.<sup>123b,172</sup> Die Identifizierung von **xvii** erfolgte in all diesen Fällen jedoch nur auf Basis weniger spektroskopischer Analysen bzw. aufgrund von Analogieschlüssen im Hinblick auf die bis dahin bekannten  $(\text{R}_2\text{Bi})_2\text{O}$  Oxide.



Analytische Charakterisierung von  $(o\text{-Tol})_2\text{BiO}(\text{Bi}(o\text{-Tol})_2)$  **xvii**

Abbildung 35 zeigt die Molekülstruktur von  $(o\text{-Tol})_2\text{BiO}(\text{Bi}(o\text{-Tol})_2)$  **xvii**. Es handelt sich dabei um die erst zweite Kristallstruktur, die für eine Verbindung dieses Typs ermittelt wurde. Wie nicht anders zu erwarten, ist sie derjenigen von  $(\text{Mes})_2\text{BiO}(\text{Bi}(\text{Mes})_2)$  **72** recht ähnlich.<sup>152</sup> Zwei  $(o\text{-Tol})_2\text{Bi}$  Fragmente werden über ein Sauerstoffatom unter Bildung einer gewinkelten Bi–O–Bi Einheit ( $123.2(2)^\circ$ ; **72**:  $124.6(3)^\circ$ ) und verzerrt pyramidal substituierter Bi-Zentren miteinander verknüpft. Die Tolygruppen stehen nahezu senkrecht aufeinander mit Bi–C Bindungslängen zwischen  $2.244(6)$  und  $2.275(6)$  Å. Die Bi–O Bindungen sind kurz ( $2.080(4)$ ,  $2.091(4)$  Å) und entsprechen der Summe der Kovalenzradien ( $\sum_{\text{r.cov.}}(\text{Bi},\text{O}) = 2.16$  Å).<sup>52</sup> In **72** sind diese Bindungen ähnlich kurz ( $2.064(7)$ ,  $2.075(8)$  Å) und auch in den Bismut(v)oxiden  $(\text{Ar}_3\text{BiY})_2\text{O}$  (Bi–O  $2.02$ – $2.12$  Å;  $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{Ar} = \text{Ph}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-(Me}_2\text{N)C}_6\text{H}_4$ )<sup>132</sup> oder  $((o\text{-Ans})_3\text{BiO})_2$  ( $2.013(5)$ ,  $2.309(5)$  Å)<sup>123</sup> sind solch kurze Bi–O Bindungen vorhanden. Betrachtet man **xvii** entlang einer gedachten Bi–Bi Achse fällt auf, dass die beiden Toly substituenten, ähnlich wie in **72**, annähernd *trans* zueinander stehen. Der Bi–Bi Abstand ist mit  $3.6681(5)$  Å näher an der Summe der Kovalenz- ( $\sum_{\text{r.cov.}}(\text{Bi},\text{Bi}) = 3.00$  Å) als an der Summe der van der Waals-Radien ( $\sum_{\text{r.vdW.}}(\text{Bi},\text{Bi}) = 4.80$  Å)<sup>52</sup> und nahezu gleich groß wie in **72** ( $3.665(1)$  Å). Dies lässt Raum für Spekulationen über die Existenz einer intramolekularen sekundären Bi–Bi Wechselwirkung, wie sie z.B. für **72** angestellt wurden.<sup>152</sup>

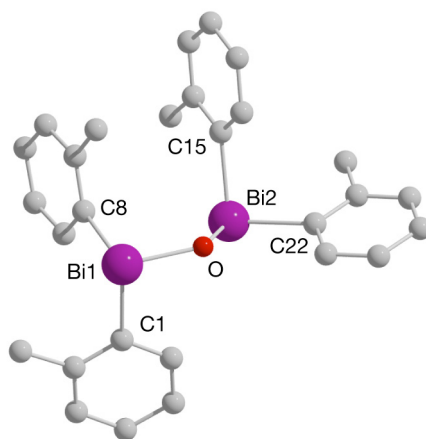


Abbildung 35. Molekülstruktur von **xvii**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $[\circ]$ : Bi1–C1  $2.262(6)$ , Bi1–C8  $2.275(6)$ , Bi2–C15  $2.253(7)$ , Bi2–C22  $2.244(6)$ , Bi1–O  $2.080(4)$ , Bi2–O  $2.091(4)$ , Bi1–Bi2  $3.6681(5)$ ; C1–Bi1–C8  $93.7(2)$ , C15–Bi2–C22  $92.3(2)$ , C8–Bi1–O  $97.1(3)$ , C1–Bi1–O  $93.0(2)$ , C15–Bi2–O  $94.8(2)$ , C22–Bi2–O  $88.0(2)$ , Bi1–O–Bi2  $123.2(2)$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von **xvii** ( $\text{CDCl}_3$ ; vide 8.B) zeigt ein Signalmuster, wie es für *ortho*-Tolylgruppen üblich ist und stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.<sup>123b,172</sup> Das Signal für die *ortho* CH-Gruppe ist im Vergleich zu  $(o\text{-Tol})_3\text{Bi}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 7.57 ppm) wie erwartet tieffeldverschoben (8.20 ppm), das Singulett für die *ortho* Methylgruppe erscheint bei 2.15 ppm. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von **xvii** wird die Resonanz des *ipso*-Kohlenstoff-

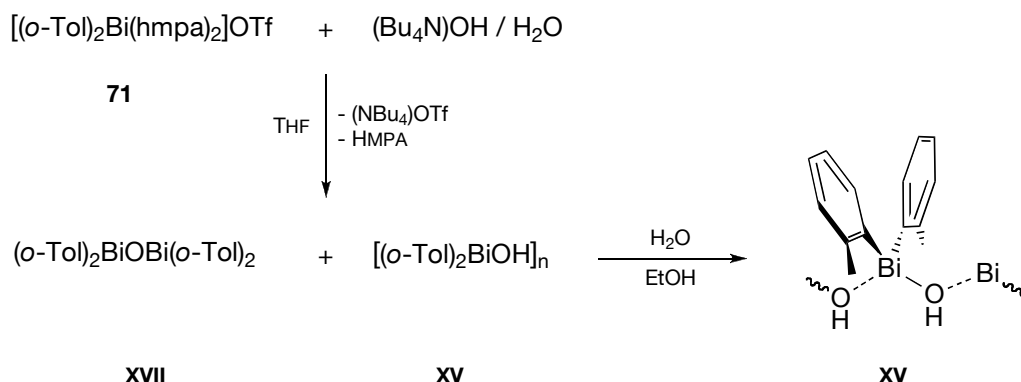
atoms bei 181.3 ppm detektiert. In der Literatur wird nur in Ausnahmefällen über die chemische Verschiebung der direkt an das Bismut gebundenen C-Atome berichtet, da sein hohes Quadrupolmoment ( $I = 9/2$ ) die Detektion der entsprechenden Resonanzen erschwert.<sup>174</sup> Im Vergleich zu dem entsprechenden Signal von  $\text{Ph}_3\text{Bi}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 155.2 ppm) erfährt dasjenige von **xvii** eine hohe Tieffeldverschiebung, ähnlich wie auch im Falle des Organodialkoxides **76** (207.0 ppm) (*vide* Schema 74).<sup>174b</sup>

Im IR-Schwingungsspektrum von **xvii** (KBr; *vide* 8.B) ist die starke  $\nu_{\text{as}}^{\text{BiOBi}}$  Bande bei  $618\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch. Absorptionen im gleichen Frequenzbereich zeigen auch die Bismut(v)oxide  $((\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O})$  und  $\text{Ar}_3\text{BiO}$ .<sup>122,123,132</sup>

Im Massenspektrum (EI,  $m/z$ ) wird ein Molekülmassenpeak sehr geringer Intensität detektiert ( $M^{+}$ , 798). Sauerstoffabspaltung erzeugt das Dibismutan  $(o\text{-Tol})_4\text{Bi}_2^{+}$  (782). Beide Spezies fragmentieren unter sukzessiver Abspaltung der aromatischen Substituenten. Ferner erscheinen die Massen der Bismutspezies  $\text{Bi}_n^{+}$  ( $n = 1 - 4$ ).

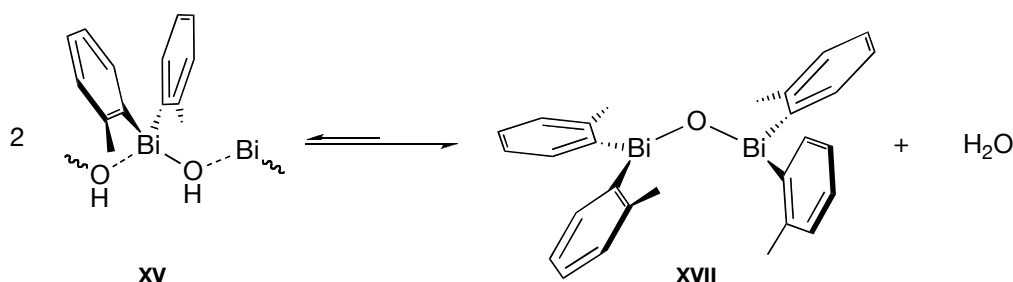
#### 4.3.3 Synthese von Di(*ortho*)tolylbismuthydroxid, $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$ **xv**

Wie in 4.3.2 bereits angedeutet wurde, konnte schließlich auch Di(*ortho*)tolylbismuthydroxid  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi(OH)}]_n$  **xv** rein isoliert und vollständig charakterisiert werden. Wird die Mischung von **xv** und **xvii**, die nach der Reaktion zwischen  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi(hmpa)}_2]\text{OTf}$  **71** und wässrigem  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  ausfällt, aus Ethanol umkristallisiert, so erhält man analysenreines **xv** (Schema 77). Durch eine größere Wassermenge im Reaktionsgemisch kann der Anteil von **xv** im Rohprodukt stark erhöht werden. Dies ist verständlich, da das wasserunlösliche Hydroxid dann schneller ausfällt und weniger Zeit für die Kondensationsreaktion bleibt. Von entscheidender Bedeutung ist, dass der zum Umkristallisieren verwendete Alkohol (96%) vorher nicht getrocknet wird, da das darin enthaltene Wasser vermutlich die Umwandlung restlicher Mengen an **xvii** zu **xv** bewirkt. Dies belegen auch  $^1\text{H-NMR}$  Spektren, die vom reinen Oxid aufgenommen wurden: In getrockneten Lösungsmitteln erscheinen lediglich die Signale von **xvii**; in Gegenwart von Wasserspuren jedoch ist ein zweiter Toly-Signalsatz geringer Intensität zu beobachten, der für die Bildung des Hydroxids aus **xvii** und Wasser sprechen könnte.



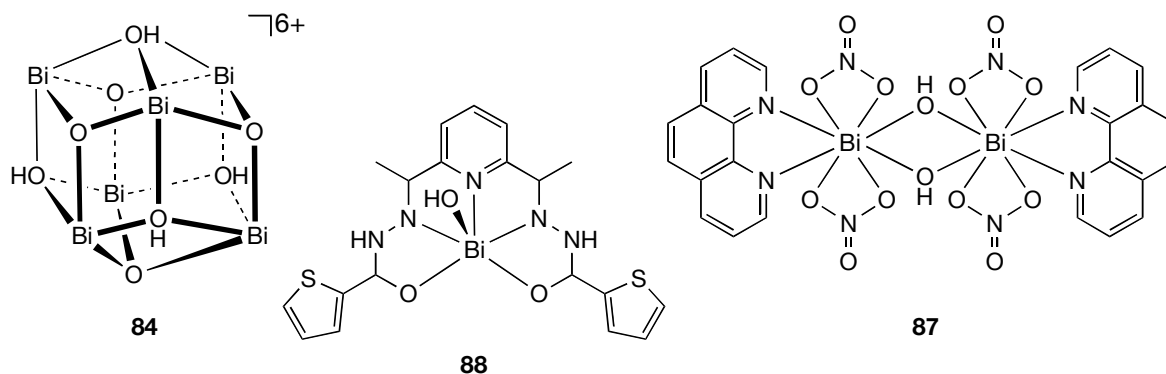
Schema 77. Reindarstellung von **xv** durch Hydrolyse des Oxides **xvii**.

Diese Beobachtungen legen nahe, dass sich in Gegenwart von Wasser ein Gleichgewicht zwischen **xv** und **xvii** einstellt, welches aber – zumindest in Benzol oder Chloroform – weit auf Seiten des Oxids liegt (Schema 78). Beim Umkristallisieren aus wasserhaltigem Ethanol wird das gut auskristallisierende  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OH})]_n$  **xv** kontinuierlich dem Gleichgewicht entzogen, so dass trotz seiner hohen Reaktivität eine Isolierung in präparativem Maßstab möglich ist.



Schema 78. Gleichgewicht zwischen  $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$  und  $(o\text{-Tol})_2\text{BiOBi}(o\text{-Tol})_2$ .

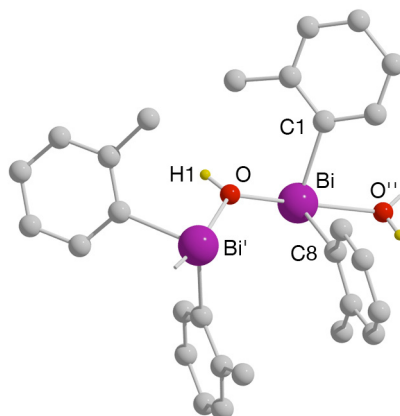
Zwar existieren frühe Berichte über die Synthese einfacher Organobismuthydroxide  $\text{R}_2\text{BiOH}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, p\text{-Tol}$ ), doch mangelt es an eindeutigen analytischen Befunden und ihre Existenz muss in manchen Fällen stark bezweifelt werden.<sup>107</sup> Beispiele für strukturell charakterisierte Verbindungen, in denen ein kovalent an das Bismutatombindener  $\text{OH}^-$ -Ligand vorhanden ist, gibt es nur in sehr geringer Anzahl (Schema 79). Im hexanuklearen Bismutkomplex  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  **84**, dessen Struktur auch mittels Neutronenbeugung untersucht wurde, und dem davon abgeleiteten Citrat-Clusteranion  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})(\text{cit})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$  **85** verbrücken Hydroxidionen jeweils drei Bismutatome.<sup>182</sup>  $\mu_2\text{-(OH)}$  Brücken bestehen in den dinuklearen Bismutverbindungen  $[(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\text{Tpy})\text{Bi}(\mu\text{-OH})_2\text{Bi}(\text{Tpy})(\eta^2\text{-NO}_3)_2]$  **86** ( $\text{Tpy} = \text{Terpyridin}$ ) und  $[(\eta^2\text{-NO}_3)_2(\text{Phen})\text{Bi}(\mu\text{-OH})_2\text{Bi}(\text{Phen})(\eta^2\text{-NO}_3)_2]$  **87** ( $\text{Phen} = 1,10\text{ Phenanthrolin}$ ).<sup>183</sup> Eine terminale  $\text{OH}$ -Funktion findet sich in  $[\text{Bi}(\text{dapt})(\text{OH})]$  **88** ( $\text{H}_2\text{dapt} = 2,6\text{-Diacetylpyridin-bis-(2-theonylhydrazon)}$ ).<sup>184</sup>



Schema 79. Strukturell charakterisierte Komplexe mit Bi–OH Funktion.

### Analytische Charakterisierung von $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$ **xv**

Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **xv** zeigt **Abbildung 36**. Di(*ortho*)tolylbismuthydroxid liegt im Kristall als Koordinationspolymer vor, in welchem einzelne (*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOH Einheiten durch Hydroxyliganden verbrückt werden. Die polymere Struktur von **xv** (vgl. auch **xiii**, **xvi**) kann auf die hohe Lewis-Acidität des Bismut(III)zentrums in (*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOH zurückgeführt werden. Bedingt durch den elektronegativen OH-Substituenten resultiert die beobachtete Struktur als Konsequenz sekundärer HO...Bi Bindungen.



**Abbildung 36.** Molekülstruktur von **xv**. Alle Wasserstoffatome bis auf das H-Atom der Hydroxygruppe wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–C1 2.255(4), Bi–C8 2.256(4), Bi–O 2.319(3), Bi–O'' 2.343(3), O–H1 0.83(4); Bi–O–Bi' 135.6(2), O''–Bi–O 161.09(3), C1–Bi–O 87.0(2), C8–Bi–O 82.0(2), C8–Bi–O'' 81.9(2), C1–Bi–O'' 85.4(2), C8–Bi–C1 97.7(2), Bi–O–H1 108(4).

Das Bismutatom befindet sich im Zentrum einer *pseudo* trigonal-bipyramidalen Ligandensphäre, in der die elektronegativen Sauerstoffatome der OH<sup>–</sup>-Liganden die apikalen Positionen einnehmen. Vergleichbare Molekül- und Festkörperstrukturen werden auch in **xiii** und anderen R<sub>2</sub>BiX Verbindungen (X = elektronegatives Atom) eingenommen (*vide* 4.2).<sup>52</sup> Der annähernd lineare O–Bi–O'' Winkel von 161.09(3)° spricht für eine starke sekundäre O...Bi Wechselwirkung (gute Orbitalüberlappung). Die Einteilung der Bi–O Bindungen in eine primäre und eine

sekundäre Bindung ist aufgrund der nahezu gleich langen Bi–O Abstände (Bi–O 2.319(2), Bi–O'' 2.343(3) Å) nicht möglich. Damit liegt eine ähnliche Situation wie im Fall des Bismutmolybdates **xiii** vor, wo ebenfalls eine lineare O...Bi–O Anordnung (170.46(9)°) mit annähernd gleich langen Bi–O Bindungen (2.310(2), 2.385(2) Å) vorgefunden wird. In **86** und **87** stehen die OH-Brückenliganden in einem sehr spitzen Winkel zueinander (66.6°). Die Bi–O Bindungen sind in beiden Molekülen ähnlich (**86** 2.20(1), 2.32(1); **87** 2.214(3), 2.232(3) Å) und kürzer als in **xv**.<sup>183</sup> Dies stellt allerdings keinen Widerspruch zum eben Gesagten dar, da aufgrund des spitzen O–Bi–O Winkels in diesen Molekülen eine andere Bindungssituation vorliegt als in **xv**; d.h. das Akzeptororbital für die koordinative O–Bi Bindung kann nicht das  $\sigma^*$ -Orbital der jeweils anderen Bi–O Bindung sein. Die bisher kürzeste Bi–O Bindung in einem Bismuthydroxid wurde für **88** ermittelt (2.08(1) Å), wo eine isolierte BiOH-Einheit ohne *trans* ständigen Substituenten vorhanden ist.<sup>184</sup>

Ein <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **xv** kann nicht gemessen werden, da in Lösung sofort Kondensation zum Oxid **xvii** eintritt und folglich die Signale von letzterem detektiert werden. Es besteht aber die begründete Vermutung (*vide supra*), dass Signale geringer Intensität auf die Anwesenheit geringer Mengen **xv** (im Gleichgewicht mit **xvii**) zurückzuführen sind. Es handelt sich dabei um das Dublett einer *ortho* CH-Gruppe bei 8.12 ppm (CDCl<sub>3</sub>), ein CH-Multiplett bei 7.47 ppm sowie eine CH<sub>3</sub> Resonanz bei 2.43 ppm. Die fehlenden aromatischen Signale überlappen mit den Resonanzen von **xvii** und können folglich nicht ausgemacht werden. Die OH-Gruppe kann nicht identifiziert werden und Ursache dafür ist wahrscheinlich eine starke Verbreiterung der ohnehin nur schwachen Resonanz durch Wechselwirkungen mit zwangsläufig anwesendem Wasser.

Anhand seines IR-Spektrums (KBr; *vide 8.B*) kann **xv** eindeutig identifiziert und auf eine Kontamination mit **xvii** geprüft werden. Die charakteristischen Absorptionsbanden sind diejenige für den Hydroxyliganden  $\nu^{\text{OH}}$  3617 cm<sup>-1</sup> und eine etwas verbreiterte aber intensive Bande bei 834 cm<sup>-1</sup>. Verunreinigungen an **xvii** können anhand der  $\nu_{\text{as}}^{\text{BiOBi}}$ -Bande bei 618 cm<sup>-1</sup> erkannt werden.<sup>122</sup>

### Zusammenfassende Betrachtung zur Bildung und Reaktionen von [(*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOH]<sub>n</sub> **xv**

Um die bei den Synthesen der Verbindungen **xv** – **xvii** angestellten mechanistischen Annahmen zu verifizieren, wurden zusätzliche Experimente mit den reinen Spezies **xv** und **xvii** durchgeführt. Diese bestätigten die zentrale Rolle, die dem Hydroxid [(*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOH] bei den Synthesen von **xvi** und **xvii** zugewiesen worden war. Tabelle 4 fasst die Versuche und Beobachtungen zusammen, die zu einem Verständnis der Reaktionen von [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(hmpa)<sub>2</sub>]OTf **71** mit wässriger bzw. methanolischer (NBu<sub>4</sub>)OH beigetragen haben (Schema 8o).

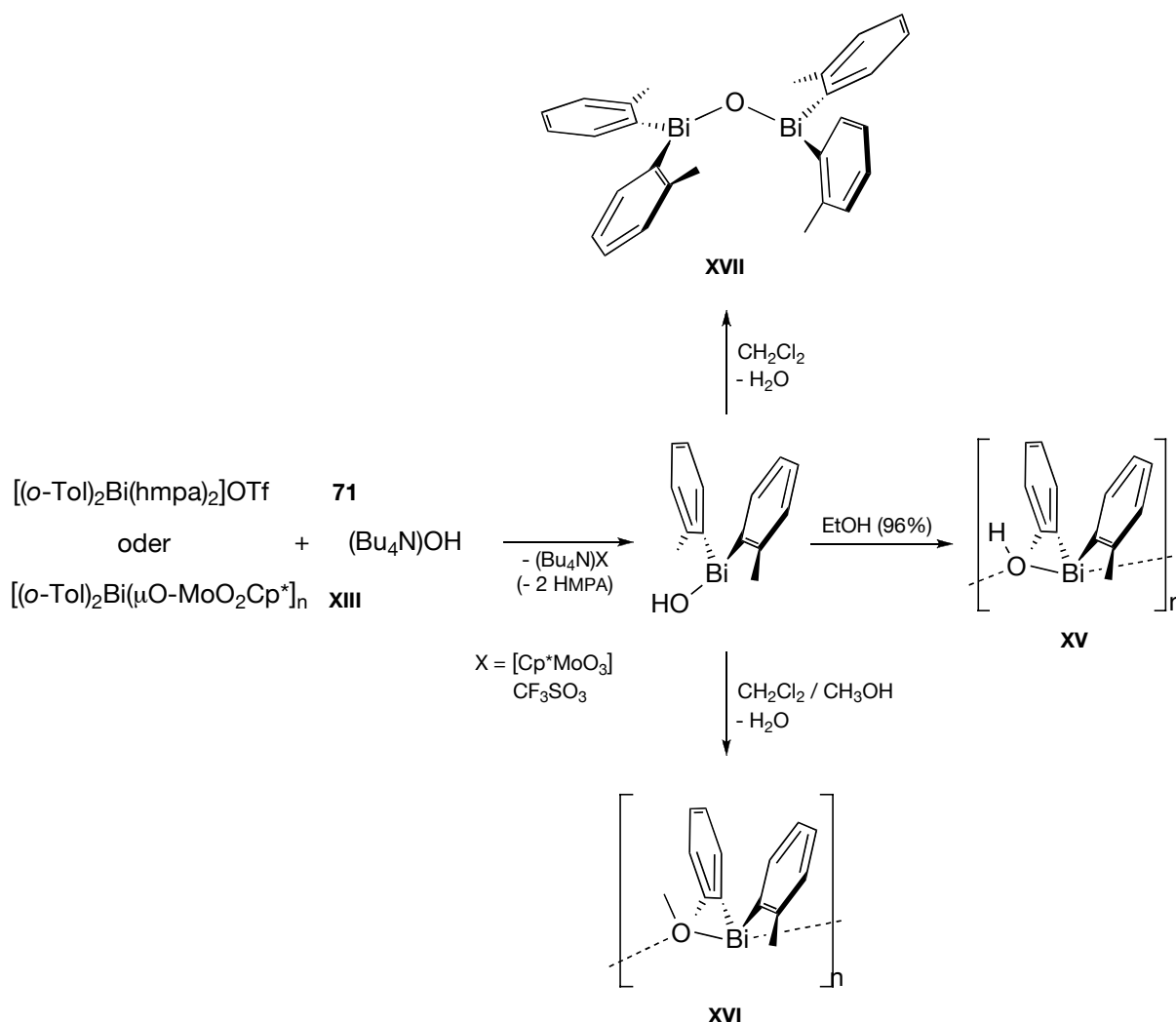
Tabelle 4. Umsetzungen von **xiii**, **xv** und **xvii** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

	Ansatz	Bedingungen	Identifizierte Produkte
1.	<b>xv</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10 min gerührt	<b>xvii</b> , H <sub>2</sub> O, wenig <b>xv</b>
2.	<b>xvii</b> in Ethanol (96%)	gerührt und aus 96% Ethanol umkristallisiert	<b>xv</b>
3.	<b>xvii</b> in wasserhaltigem CDCl <sub>3</sub>	Lösung	<b>xvii</b> , wenig <b>xv</b>
4.	<b>xvii</b> in wasserfreiem CDCl <sub>3</sub>	Lösung	<b>xvii</b>
5.	<b>xv</b> in wasserfreiem MeOH	1 h gerührt, Suspension	<b>xv</b> , <b>xvi</b> , <b>xvii</b>
6.	<b>xv</b> in wasserfreiem MeOH	2 d gerührt, Suspension	<b>xvi</b> , <b>xvii</b> , ( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub> Bi
7.	<b>xv</b> in MeOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / HMPA <sup>a</sup>	Zugabe von CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bis Bildung einer klaren Lösung, 2 h gerührt	<b>xvi</b> , <b>xvii</b> in gleichen Teilen
8.	<b>xv</b> in wasserfreiem MeOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Zugabe von CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bis Bildung einer klaren Lösung, 2 h gerührt	<b>xvi</b> , wenig <b>xvii</b>
9.	<b>xiii</b> + (NBu <sub>4</sub> )OH/ MeOH	10 min, Suspension in MeOH	<b>xvi</b> , wenig <b>xvii</b>

<sup>a</sup> Es wurde wenig ungetrocknetes HMPA zugesetzt.

Ist kein alternativer Reaktionspartner vorhanden, kondensieren zwei Molekül-Äquivalente des Hydroxids **xv** in Lösung unter Bildung des Oxids **xvii** und Wasser. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen **xv** und **xvii** ein, welches aber stark auf der Seite des Oxids liegt (1). In Gegenwart von Wasser wird diese Gleichgewichtseinstellung auch ausgehend von reinem **xvii** beobachtet (3). Wenn das in geringen Mengen vorliegende **xv** kontinuierlich aus dem Reaktionssystem auskristallisiert, wird die Gleichgewichtseinstellung gestört, und das Hydroxid kann rein isoliert werden (2). Ist mit Methanol ein alternativer Reaktionspartner zugegen, reagiert **xv** bevorzugt mit dem Alkohol zum Methoxid **xvi** und die Autokondensation wird zurückgedrängt (5 – 8). Diese Reaktion ist in einer Suspension aus **xv** und Methanol recht langsam (5, 6), sie kann aber stark beschleunigt werden, wenn CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben und eine homogene Lösung erzeugt wird. Es bleibt unklar, ob das Sauerstoffatom im Methoxid **xvi** vom Hydroxid (*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOH oder vom zugesetzten Methanol stammt. Ersteres würde bedeuten, dass das Bismuthydroxid gegenüber MeOH als Säure reagiert (vgl. *bismutinische* Säure R<sub>2</sub>BiOH), letzteres, dass die Basizität von Bi–OH ausreicht, um Methanol zu deprotonieren. (Man beachte, dass (NBu<sub>4</sub>)OH ohne zu reagieren in Methanol gelöst werden kann, da CH<sub>3</sub>O<sup>–</sup> unter normalen Bedingungen eine stärkere Base als OH<sup>–</sup> ist). Das in (6) identifizierte (*o*-Tol)<sub>3</sub>Bi könnte durch Disproportionierung von **xvii** entstanden sein. Dies entspräche einer Zersetzungsreaktion, wie sie in der Literatur für bestimmte (R<sub>2</sub>Bi)<sub>2</sub>O-Spezies bereits beschrieben wurde.<sup>123</sup> Die Rolle des HMPA bleibt unklar. Anhand der Produktverteilung in (7) scheint seine Anwesenheit die Entstehung von **xvii** gegenüber **xvi** zu befördern. Allerdings wurde ungetrocknetes HMPA verwendet und der Anteil von **xvi** mag durch Hydrolyse verringert worden sein. Bei einer Wiederholung der Reaktion von [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(μO–MoO<sub>2</sub>Cp\*)]<sub>n</sub> **xiii** mit (NBu<sub>4</sub>)OH/MeOH wurden **xvi** und **xvii** identifiziert, nicht aber **xv**. Dass bei der in 4.2.9 beschriebenen analogen Reaktion aus einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung Einkristalle von **xv** erhalten werden konnten, muss somit auf die Hydrolyse des

Alkoxids oder Oxids unter den herrschenden Kristallisationsbedingungen zurückgeführt werden.



Schema 80. Abhängigkeit der Bildung von **xv**, **xvi** und **xvii** von den gewählten Reaktionsbedingungen.

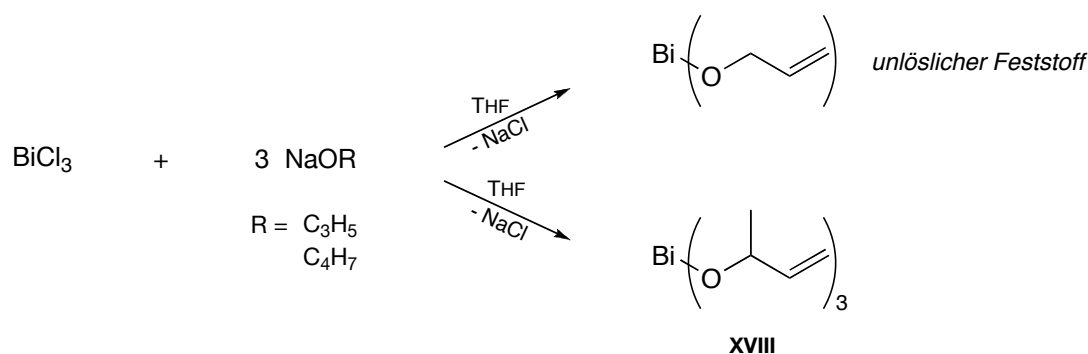
#### 4.3.4 Synthese von Bismutbut-1-en-3-olat, $[\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3]$ **xviii**

Vor dem Hintergrund der beim SOHIO-Verfahren angenommenen Zwischenstufen (*vide* 1.1) wurde die Synthese eines Bismutalkoxids mit Allylfunktionen angestrebt, um durch Folge-reaktionen mit geeigneten Molybdänverbindungen unter Umständen einen Zugang zu Mo/Bi-Komplexen mit Allyloxo-Funktion zu erhalten.

In einem ersten Versuch wurde Bismuttrichlorid mit drei Äquivalenten Natriumallylat  $\text{Na}(\text{OC}_3\text{H}_5)$  zur Reaktion gebracht. Letzteres wurde *in situ* aus  $\text{NaH}$  bzw.  $\text{Na}$  und Allylalkohol synthetisiert und ohne weitere Charakterisierung eingesetzt. Beim Vermischen der Lösungen der beiden Reagenzien erfolgte, ähnlich wie bei der Synthese bekannter Alkoxide,<sup>10</sup> die Bildung

eines weißen Feststoffes unter einhergehender Erwärmung des Reaktionsgefäßes. Aus dem Reaktionsgemisch konnten aber nur geringe Mengen eines unlöslichen und nichtcharakterisierbaren weißen Feststoffes isoliert werden. Ursache für die Unlöslichkeit des möglicherweise entstandenen Bismutallylats ist vermutlich die Bildung eines Koordinationspolymers. Dies ist mit Blick auf die bekannte Oligomerisierungstendenz von Bismutalkoxiden und dem geringen sterischen Anspruch des einfachen Allylatrestes sehr wahrscheinlich.

In einem nächsten Versuch wurde der sterisch etwas gehindertere sekundäre Alkohol But-1-en-2-ol  $\text{CH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  verwendet. Durch Reaktion mit Natriumhydrid kann daraus in guten Ausbeuten das Natriumalkoxid  $\text{Na}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)$  **E9** dargestellt werden. Wird eine Lösung von **E9** in THF zu derjenigen von  $\text{BiCl}_3$  im selben Lösungsmittel überkanuliert, erfolgt unter Erwärmung des Reaktionsgefäßes die Bildung eines weißen Feststoffes. Nach Einengen der filtrierten Reaktionslösung im Vakuum wird eine hellbraune, sehr luftempfindliche Substanz isoliert, welche IR- und NMR-spektroskopischen Analysen zu Folge aus  $\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3$  **xviii** besteht (Schema 81).



Schema 81. Synthese des Bismutalkoxids **xviii** mit Allylfunktion.

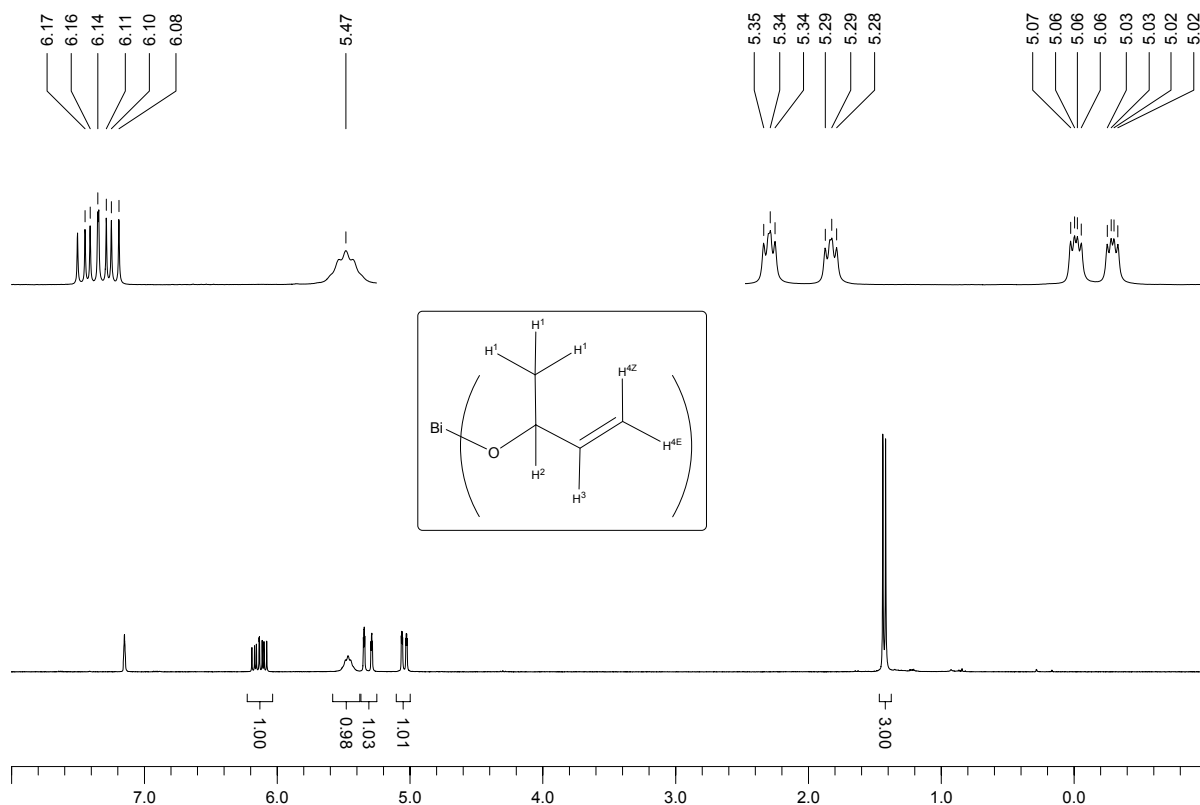
Analytisch reines, weißes **xviii** kann durch Hochvakuumsublimation des hellbraunen Rohprodukts ( $10^{-4}$  mbar,  $80^\circ\text{C}$ ) gewonnen werden. Allerdings zersetzt sich ein Teil des Alkoxids dabei zu einem schwarzen Feststoff.

Wie in Abschnitt 4.1.7 diskutiert, reagiert **xviii** mit  $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2]$  **2** unter Bildung des vierkernigen Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)\}]_2$  **vii**, welcher in Form feiner schwarzen Nadeln aus dem Reaktionsgemisch auskristallisierte.

### Analytische Charakterisierung von $\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3$ **xviii**

Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von analysenreinem **xviii** zeigt fünf Resonanzen, welche unterschiedlich stark aufgespalten sind ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; vide Abbildung 37). Eine Probe des hellbraunen Rohproduktes zeigt dieselben fünf Signale im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum, allerdings sind sie in diesem Fall nicht so gut aufgelöst. Die Zuordnung der einzelnen Resonanzen gelang durch Analyse des Kopplungsmusters und mit Hilfe eines C-H korrelierten Spektrums (CH-COSY).



Abbildung 37.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von XVIII ( $\delta$  [ppm]).

Das Multipllett bei 6.14 ppm lässt sich dem Wasserstoffatom  $\text{H}^3$  zuordnen. Es korreliert mit der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von  $\text{C}^3$ , dem am stärksten tieffeldverschobenen Kohlenstoffatom ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 147.1 ppm). Die hohe Multiplizität dieser Resonanz ist Folge von drei unterschiedlich großen  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen zu  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^{4\text{Z}}$  und  $\text{H}^{4\text{E}}$ . Das stark verbreiterte Multipllett bei 5.47 ppm ( $\text{H}^2$ ), korreliert mit  $\text{C}^2$  (70.4 ppm), dessen chemische Verschiebung für OCH-Gruppen typisch ist.<sup>185</sup> Die Verbreiterung dieser Resonanz ist einerseits Folge der zahlreichen Kopplungen. So bestehen zwei starke  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen zu  $\text{H}^3$  und den drei  $\text{H}^1$ -Protonen. Dazu kommen zwei schwächere allylische *long range*  $^4J_{\text{H,H}}$ -Kopplungen zu  $\text{H}^{4\text{Z}}$  und  $\text{H}^{4\text{E}}$ . Andererseits dürfte die  $\text{H}^2$ -Resonanz auch von Austauschprozessen beeinflusst werden, die für Bismutalkoxide in Lösung normalerweise stattfinden. Es folgen zwei aufgespaltene Dubletts, die beide mit der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz bei 113.0 ppm korrelieren. Dasjenige bei 5.33 ppm lässt sich dem Wasserstoffatom  $\text{H}^{4\text{Z}}$  zuordnen, die Resonanz bei 5.05 ppm wird von  $\text{H}^{4\text{E}}$  erzeugt. Diese Zuordnung erfolgt auf Basis der in Doppelbindungssystemen größeren  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplung für *E*-konfigurierte H-Atome. Die  $^3J_{\text{H}^{4\text{Z}},\text{H}^3}$ -Kopplungskonstante beträgt 17.2 Hz,  $^3J_{\text{H}^{4\text{E}},\text{H}^3}$  ist mit 10.2 Hz etwas kleiner. Zudem ist es in substituierten  $\text{CH}_2\text{CHR}$  Doppelbindungssystemen üblich, dass das *Z*-ständige Wasserstoffatom bei tieferem Feld absorbiert.<sup>185</sup> Aufgrund der *geminalen*  $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplung zwischen  $\text{H}^{4\text{Z}}$  und  $\text{H}^{4\text{E}}$  und der allylischen *long range*  $^4J_{\text{H,H}}$ -Kopplung der beiden  $\text{H}^4$ -Atome zu  $\text{H}^2$  ist jede Resonanz der beiden Dubletts nochmals in zwei Dubletts aufgespalten, so dass es sich jeweils um Signale

höherer Ordnung handelt. Die fünfte  $^1\text{H}$ -NMR Resonanz ist das Dublett (1.43 ppm) der Methylgruppe in  $\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3$ .

Im IR-Spektrum (KBr; *vide* 8.B) von **xviii** lassen sich einige für ein Bismutalkoxid mit olefinischen Gruppen charakteristische Schwingungsbanden identifizieren. Die Absorptionen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  gehören zu olefinischen ( $>3000\text{ cm}^{-1}$ ) und aliphatischen ( $<3000\text{ cm}^{-1}$ )  $\nu^{\text{CH}}$  Valenzschwingungen. Ein Peak von recht geringer Intensität bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  kann auf die  $\nu^{\text{C}=\text{C}}$  Absorption der  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ -Einheit zurückgeführt werden. Zwei starke Absorptionsbanden bei  $996$  und  $918\text{ cm}^{-1}$  werden von den  $\text{RCHCH}_2\ \delta^{\text{C-H}}$  „out of plane“ Deformationsschwingungen erzeugt. Die aliphatischen  $\delta^{\text{C-H}}$  Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe sind bei  $1444$ ,  $1417$  und  $1362\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Eine sehr breite Schwingungsbande bei  $514\text{ cm}^{-1}$  wird von der Bi–O Einheit erzeugt (vgl. z.B.  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3\ \nu^{\text{Bi-O}} = 459\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)\ 499\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>59,61c</sup> Die Verbreiterung der Bi–O und C–O Banden in **xviii**, welche in den monomeren  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  und  $\text{Bi}(\text{OCPh}_3)_3$  nicht beobachtet werden, ist Beleg für eine oligomere Struktur von **xviii**. Doch dürfte das Ausmaß der Aggregation nicht sehr ausgeprägt sein, da die Substanz sublimierbar und in polaren organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Im Massenspektrum von **xviii** (EI,  $m/z$ ) wird ein Molekülionenpeak ( $422\text{ M}^{++}$ ) geringer Intensität detektiert. Es folgen Massenpeaks, die einer Fragmentierung durch sukzessives Abspalten von Alkoholaten OR ( $\text{R} = \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$ ) entsprechen ( $351\text{ M}^{++} - \text{OR}$ ;  $279\text{ M}^{++} - 2\text{OR}$ ). Daneben existiert eine zweite, etwas weniger intensive Zerfallsreihe, deren Ausgangspunkt ein Bismutalkoxid ist, wo in einem der Alkoxidliganden eine Methylgruppe bereits abgespalten wurde ( $407\text{ M}^{++} - \text{CH}_3$ ;  $336\text{ M}^{++} - \text{CH}_3 - \text{OR}$ ;  $265\text{ M}^{++} - \text{CH}_3 - 2\text{OR}$ ). Wie in vielen anderen Massenspektren, die von bismuthaltigen Verbindungen aufgenommen wurden, erscheinen auch die Massen der Bismutspezies  $\text{Bi}_n^+$  ( $n = 1 - 4$ ).

## **5 Zusammenfassung**



Schon seit langem sind die außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften der drei Bismutmolybdatphasen  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$  ( $n = 1, 2, 3$ ) hinsichtlich der allylischen Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe bekannt, und Katalysatoren auf Basis von Bismutmolybdaten werden bei der industriellen Herstellung von Acrolein und Acrylnitril aus Propen und Luft-sauerstoff (bzw.  $\text{O}_2/\text{NH}_3$ ) in großem Maßstab eingesetzt (SOHIO-Verfahren). Dessen ungeachtet sind die genauen Ursachen dieser katalytischen Aktivität und selbst der genaue Ablauf der Propenoxidation noch immer Gegenstand kontroverser Diskussionen. In den 80er Jahren wurde basierend auf den Resultaten von Isotopenmarkierungsexperimenten und spektroskopischen Untersuchungen ein Mechanismus vorgeschlagen, der im Wesentlichen auch durch quantenchemische *ab initio* Rechnungen bestätigt werden konnte. Da es sich in der Folge als zunehmend schwierig erwies, weitere mechanistische Erkenntnisse alleine durch Untersuchungen im Verfahren selbst mit den authentischen Katalysatoren zu gewinnen, wurden seit Mitte der 80er Jahre verstärkt Modellkomplexe synthetisiert, die die Struktur und Reaktivität der Heterogenkatalysatoren möglichst nachvollziehen sollten. Gleichwohl waren vor Beginn der hier beschriebenen Arbeiten Komplexe, in denen wie auf den eigentlichen Katalysatoroberflächen Bismut- und Molybdänzentren durch Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind, noch unbekannt. Dies ist umso erstaunlicher, da gerade diesen Mo–O–Bi Einheiten eine hohe Relevanz in Zusammenhang mit der (besonderen) Multifunktionalität dieser Katalysatoren zugesprochen wird.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war demnach die Darstellung molekularer heterometallischer Oxide der Elemente Molybdän und Bismut. Zwei Synthesestrategien wurden diesbezüglich verfolgt. Zum einen sollten Komplexe mit Mo–Bi Bindungen – eingebettet in eine relativ oxidationsinerte Ligandensphäre, d.h. ohne Carbonyl- oder Phosphanliganden – synthetisiert und mit Sauerstoffüberträgern umgesetzt werden. Zum anderen sollten die gewünschten Mo–O–Bi Einheiten durch Metathesereaktionen geeignet erscheinender Reagenzien aufgebaut werden. Ein zweites Ziel bestand in der eingehenden Untersuchung der Reaktionen zwischen Molybdocendihydriden und Bismutalkoxiden. Unter Berücksichtigung vorangegangener Arbeiten wurde speziell im System  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  das Eintreten intramolekularer C–H Aktivierungsprozesse erwartet, die unter Umständen die Ausbildung gebogener Bindungen nach sich ziehen würden. Eine C–H Aktivierung unter Beteiligung bismutgebundener Atome wäre insbesondere hinsichtlich einer Modellierung der beim Mechanismus des SOHIO-Verfahrens diskutierten Elementarschritte von Bedeutung, da es als gesichert gilt, dass die erste CH-Abstraktion sich an einer Bi–O Funktion auf der Katalysatoroberfläche vollzieht.

Schema 82 (*vide infra*) gibt eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und isolierten Verbindungen. Die äquimolare Reaktion von  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21** und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  **4** führt in der Tat zur Bildung des Komplexes  $[\eta^5\text{-MeCpMo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-MeCp})_2]$  **III**, in welchem gebogene  $^{\text{Cp}}\text{C}$ –Bi Bindungen vorhanden sind. Bei einem zweifachen Überschuss an Bismutalk-

oxid entsteht  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2]$  **1**, in welchem zwei Mo–Bi Bindungen vorhanden sind. Die Anwesenheit der Bananenbindungen in **III** ist durch eine Kristallstrukturanalyse sowie ein hochaufgelöstes Massenspektrum zweifelsfrei gesichert. **III** (und auch das Isomer **III'**, das sich von **III** hinsichtlich der Position der Methylgruppe im  $\sigma : \pi$ -gebundenen  $\text{MeCp}$ -Ring unterscheidet) entsteht durch zwei intramolekulare Eliminierungen von *tert*-Butanol aus dem Komplex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}_2]$  **II**. Die Kristallstruktur von **II** zeigt, dass sich in sehr geringem Abstand der alkoxidischen Sauerstoffatome ein  $\text{MeCp-H}$  Atom befindet, so dass *complex induced proximity effects* die Abspaltung der Alkoholmoleküle erleichtern. Ein Mechanismus für die Bildung von **III/III'** aus **21** und **4** konnte durch  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisches Verfolgen des Reaktionsverlaufes abgeleitet werden. Ein wichtiges Intermediat ist der Monohydridkomplex  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}]$  **V**. Aufgrund seiner großen Reaktivität, die vermutlich auf die Anwesenheit der beiden OtBu-Gruppen zurückzuführen ist, konnte dieser Komplex nur spektroskopisch charakterisiert werden. Dagegen gelang die Isolierung solcher Spezies im Fall zweier Derivate von **V**. In den Monohydridkomplexen **VIII** und **IX**  $[\text{RCP}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  **VIII**;  $\text{H}$  **IX**) ist das Bismutatatom anstelle der beiden Alkoxidfunktionen durch Tolygruppen substituiert. Zu ihrer Synthese wurde das Diorganobismutalkoxid  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$  **XVI** verwendet, welches ein Vertreter der selten vorkommenden nicht homoleptischen Bismutalkoxide ist. **XVI** bildet sich aus  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  **71** und  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  in Gegenwart von Methanol. Ist kein Methanol zugegen, kann nach einer analogen Reaktion das Bismuthydroxid  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OH})]_n$  **XV** isoliert werden, welches in Lösung aufgrund der hohen Reaktivität der Bi–OH Funktion schnell zum Oxid  $(\text{o-Tol})_2\text{BiOBi}(\text{o-Tol})_{2n}$  **XVII** kondensiert. Die *bent bonds* in **III** und der Stammverbindung  $[\eta^5\text{-CpMo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$  **VI** wurden auch mit Hilfe von theoretischen Methoden analysiert. Unter anderem stellte sich heraus, dass die Bananenbindungen jeweils als Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen einem Carbanion und einer  $\text{Mo}_2\text{Bi}^+$ -Einheit aufgefasst werden können.

Die Synthese der ersten molekularen Vertreter mit diskreten Mo–O–Bi Strukturelementen gelang durch Reaktion des Organomolybdat-Oxoanions  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  **64** mit  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  und **71**. In den Komplexen  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **XI** bzw.  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$  **XIII** liegen kovalente Mo–O–Bi Einheiten vor, während in  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_3)]$  **XII**, das ausgehend von  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  und  $(\text{NBu}_4)_2[\text{MoO}_4]$  erhalten werden konnte, die Bindungsverhältnisse anders geartet sind. Die in diesem Fall eher ionischen Wechselwirkungen zwischen den Bismut- und Molybdänfragmenten äußern sich in nahezu linearen Mo–O–Bi Anordnungen und konnten auch mittels DFT-Berechnungen bestätigt werden. Aufgrund der hohen Lewis-Acidität des Bismuts in der Oxidationsstufe +III liegt **XIII** im Kristall in Form eines Koordinationspolymers vor. *Sekundäre Bindungen* zwischen dem lewissauren Bismutzentrum auf der einen und lewisbasischen Mo=O Funktionen auf der anderen Seite des Moleküls sind für die polymere Struktur und – die dadurch bedingte – schlechte Löslichkeit von **XIII** verantwortlich. Ähnliches gilt für die im festen Zustand ebenfalls polymeren Komplexe **XV** und **XVI**. Addition eines weiteren

Äquivalents von **64** an **xiii** erzeugt den Bismutatkomplex  $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xiv**, dessen Bindungsverhältnisse ebenfalls theoretisch analysiert wurden. **xi** – **xiv** sind die bisher einzigen Modelle, die in der Lage sind, die Mo–O–Bi Einheiten auf der Katalysatoroberfläche strukturell nachzuempfinden: Bismut und Molybdänatome in den richtigen Oxidationsstufen befinden sich im Inneren einer sauerstoffreichen Koordinationsumgebung und werden durch Sauerstoffatome verbrückt. Versuche, die auf eine Modellierung der auf der Katalysatoroberfläche ablaufenden Elementarreaktionen abzielten, verliefen hingegen enttäuschend. **xiii** kann aufgrund seiner Schwerlöslichkeit nur schlecht für effektive Oxidationsreaktionen eingesetzt werden, **xiv** geht Oxidationsreaktionen ein, die aber vermutlich durch  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]^-$  bedingt ist, welches in Lösung in geringen Anteilen vorliegen dürfte.  $\text{Ar}_3\text{Bi}^{\text{V}}$ -Molybdate wie **xi** und **xii** neigen je nach Substitutionsgrad der Arylringe mehr oder weniger stark zu intramolekularer Zersetzung, wobei unter anderem auch Phenole gebildet werden. **xiii** konnte mit Erfolg als *Single Source* Precursor bei der Herstellung von Bismutmolybdat-Nanoteilchen über die Polyol-Methode eingesetzt werden. Das gebildete Material bestand aus einer Mischung aus  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  und  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  und erwies sich als selektiver Ethanol sensor.

---





## **6 Experimenteller Teil**



## 6.1 Allgemeines

### 6.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte

Einige der gehandhabten Verbindungen – Ausgangsstoffe oder Produkte – sind luftempfindlich und mussten daher unter entsprechenden Vorkehrungen gehandhabt werden. Dies erfolgte mit Hilfe einer *Glovebox* (Ar, N<sub>2</sub>) der Firma MBraun (Unilab) oder durch Anwendung der Schlenkrohr-Septum Technik.<sup>186</sup> Die verwendeten Glasgefäße wurden an einer Vakuum/Argon Linie im Hochvakuum ( $< 10^{-4}$  mbar) mit einem Heißluftfön ausgeheizt und mit getrocknetem und gereinigten Argon befüllt. Die sich daran anschließenden Arbeitsschritte wurden stets in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Das Argon wurde vor seiner Verwendung durch eine Reinigungsvorrichtung geleitet, in welcher Feuchtigkeitsreste mit Molsieb 4 Å und Sicapent, Kohlendioxid mit KOH und Sauerstoff mit dem CuO-Katalysator BTS der Firma BASF entfernt wurden. Der Transfer von Lösungsmitteln und Reaktionslösungen erfolgte unter Verwendung von Edelstahlkanülen. Bei Filtrationen wurden Kanülen mit angelötetem Filterkopf mit Glasfaserfiltern (Whatman) umwickelt. Ölige Reaktionsprodukte wurden (wenn nötig mehrmals) in flüssigem Stickstoff eingefroren, im Inertgasstrom mit einem Spatel oder Glasstab pulverisiert und das Pulver anschließend im Vakuum aufgetaut (Gefriertrocknung). Die Lösungsmittel Aceton, Hexan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol, Methylenchlorid und Acetonitril wurden mittels der inertgasbetriebenen (Ar bzw. N<sub>2</sub>) Doppelsäulenreinigung des *Solvent Purification System* der Firma MBraun (MB SPS) von Wasser und Sauerstoff befreit. Methanol wurde über Magnesiumspänen refluxiert, abdestilliert und in einem Schlenkkolben über Molsieb 3 Å gelagert. Petrolether wurde mindestens drei Tage über Phosphorpentoxid refluxiert und vor der Entnahme frisch destilliert.

### NMR-Spektroskopie

Die käuflich erworbenen Gefäße mit NMR-Lösungsmitteln wurden in einer *Glovebox* erstmalig geöffnet und zur Entfernung von Wasserresten mit Molsieb geeigneter Porengröße versetzt. Luftempfindliche Proben wurden in einer *Glovebox* in NMR-Röhrchen mit Young-Teflonventil abgefüllt. Die NMR-Spektren wurden an *Bruker DPX 300* und *Bruker AV 400* Spektrometern aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm, die der Kopplungskonstanten  $^nJ$  über  $n$  Bindungen in Hz. Das angegebene Lösungsmittel wurde als

interner Standard verwendet.  $^1\text{H}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$  7.26,  $\text{C}_6\text{D}_6$  7.15,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  5.32,  $\text{CD}_3\text{CN}$  1.94 ppm),  $^{13}\text{C}$ -NMR: ( $\text{CDCl}_3$  77.0,  $\text{C}_6\text{D}_6$  128.02,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  53.5,  $\text{CD}_3\text{CN}$  1.24 ppm). Die Signalmultiplizität wird mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), ddd (Dublett von dd), t (Triplet), m (Multiplett), pd (*pseudo* Dublett), pt (*pseudo* Triplet), br (breit) abgekürzt.

## IR-Spektroskopie

Alle IR-Spektren wurden in Form von KBr-Presslingen vermessen. Für die Messung feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen oder zur Detektion von Absorptionsbanden im Bereich um  $3600\text{ cm}^{-1}$  wurde KBr verwendet, das zuvor durch Mörsern und Erhitzen auf  $T > 100^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet worden war. Die Substanz wurde zusammen mit einem ca. 20-fachen Überschuss an KBr in einem Achat-Mörser fein gemahlen (bei luftempfindlichen Substanzen in einer *Glovebox*) und in einer „Schraubenpresse“ zu einer in der Regel durchsichtigen Scheibe gepresst. Unter „Schraubenpresse“ ist eine 2–3 cm dicke Sechskantmutter zu verstehen, die in ihrer Mitte vollständig von einem Gewinde durchbohrt ist. Nachdem eine (am Ende stumpfe und polierte) Sechskantschraube (ca. 1.5 cm lang) vollständig in dieses Gewinde geschraubt worden ist, wird die Mutter von der anderen Seite der Bohrung mit Substanz gefüllt. Anschließend wird diese Seite mit einer zweiten identischen Schraube verschlossen und diese mit Hilfe des entsprechenden Werkzeugs fest angezogen. Nach vorsichtigem Entfernen der beiden Schrauben ist der KBr-Pressling in der Mutter fixiert und wird in dieser Form im Strahlengang des Spektrometers justiert. Für die Messungen wurde ein *Digilab Excalibur FTS 4000* FTIR Spektrometer verwendet. Die Wellenzahlen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, die Bandenintensitäten werden als sehr stark (vs), stark (s), mittel (m) und schwach (w) angegeben.

## Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin mit einem *Leco CHNS-932* Elementanalysator angefertigt. Hochempfindliche Substanzen wurden in einer *Glovebox* in ein Silberschiffchen eingewogen und dort bis kurz vor den Zeitpunkt der Messung aufbewahrt.

## Massenspektrometrie

El-Massenspektren wurden an einem Quadrupol Massenspektrometer *Hewlett-Packard 5995A* mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV aufgenommen. Für ESI-Massenspektren kam ein *Thermo Finnigan LTQMS, AP-ESI* Spektrometer zum Einsatz. Die Aufnahme von hoch aufgelösten Massenspektren erfolgte durch ein *Varian MAT311A/AMD* Spektrometer. Die Ionen wurden durch Elektronenstoß mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV erzeugt.

### 6.1.2 Ausgangsverbindungen und Reagenzien

Alle Grundchemikalien, Lösungsmittel und Gase (Ar 4.8, N<sub>2</sub> 5.0) wurden in der Regel käuflich erworben. Die Synthese der im Folgenden gelisteten Ausgangsverbindungen erfolgte in Anlehnung an die entsprechende Literaturvorschrift oder in einer leicht abgewandelten Form.

**Bi(OtBu)<sub>3</sub> 4** wurde in einer einfachen Metathesereaktion aus BiCl<sub>3</sub> und KOtBu erhalten und durch Sublimation des Rohprodukts in reiner Form isoliert.<sup>61c</sup>

**[Bi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> 81** wurde durch Reaktion des Natriumalkoholates und Bismuttrichlorid synthetisiert.<sup>61c</sup> Bei der Herstellung von Na(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) aus dem Alkohol und NaH in THF ist zu beachten, dass das Natriumalkoholat nicht sehr gut löslich in THF ist. Der weiße Rückstand aus der Deprotonierung sollte deswegen mehrmals mit heißem THF extrahiert werden. **81** kristallisiert meist nicht aus. Es kann durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels und Gefriertrocknung des öligen Rückstandes in adäquat reiner Form gewonnen werden. **81** ist dann allerdings nicht weiß sondern hellbraun bis braun gefärbt.

**Ph<sub>3</sub>BiBr<sub>2</sub> 8** wurde durch Bromierung von Ph<sub>3</sub>Bi mit elementarem Brom dargestellt. Ist das Rohprodukt ölig, sollte es vor dem Umkristallisieren durch Waschen mit Ethanol vorgereinigt werden. Ph<sub>3</sub>Bi wurde *via* Grignard-Reaktion zwischen BiCl<sub>3</sub> und PhMgBr hergestellt und aus siedendem Ethanol umkristallisiert.<sup>107</sup>

**[(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(hmpa)<sub>2</sub>]OTf 71** wurde ausgehend von (*o*-Tol)<sub>3</sub>Bi, MeOH, Me<sub>3</sub>SiOTf und HMPA synthetisiert.<sup>145</sup> Um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, sollte wenn möglich die Reaktionsdauer von den angegebenen zwei auf zwölf Stunden verlängert werden. (*o*-Tol)<sub>3</sub>Bi wurde durch Grignard-Reaktion von BiCl<sub>3</sub> und (*o*-Tol)MgBr erhalten und aus größeren Mengen siedendem Ethanol umkristallisiert.<sup>107</sup>

**(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>] 9** entstand beim Rühren von MoO<sub>3</sub> mit einer 1 M Lösung von (NBu<sub>4</sub>)OH in Methanol.<sup>35</sup>

**[Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] 2** und **[<sup>Me</sup>Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] 21** wurden ausgehend von MoCl<sub>5</sub>, NaBH<sub>4</sub> und Li<sup>Me</sup>Cp bzw. NaCp synthetisiert.<sup>124a,187</sup> MoCl<sub>5</sub> wurde über ein Einfüllkreuz portionsweise als Feststoff ins Reaktionsgemisch zugegeben. Mörsern des getrockneten Rohprodukts ist einer schnellen Sublimation der Reaktionsprodukte äußerst förderlich.

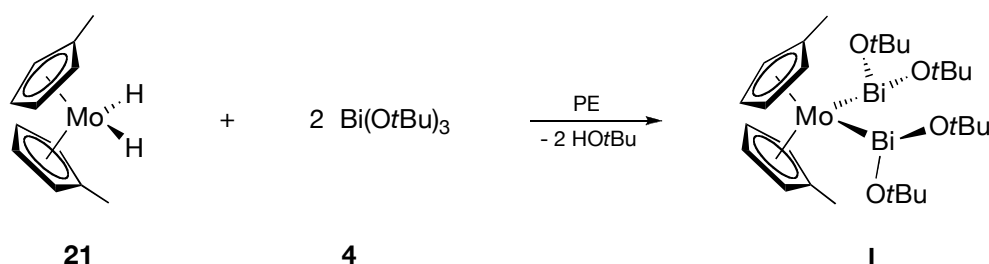
Die Synthese von **(NBu<sub>4</sub>)[Cp\*MoO<sub>3</sub>] 64** erfolgte durch Reaktion von **[Cp\*<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] 66** mit wässriger (NBu<sub>4</sub>)OH-Lösung (40%).<sup>127</sup> **66** wurde auf zwei unterschiedliche Syntheserouten dargestellt. Nach der von *J. Sundermeyer et al.* beschriebenen Methode wird der Imidokomplex **[(*t*BuN)<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub>(dme)]<sup>188</sup> 89** zunächst durch Reaktion mit LiCp\* in den Halbsandwichkomplex **[Cp\*(*t*BuN)<sub>2</sub>MoCl] 90** umgewandelt. Letzterer wird unter sauren Bedingungen zu **66** hydrolysiert. Damit **66** auf diese Weise in guten Ausbeuten und guter Reinheit erhalten werden kann, ist die Verwendung reiner Ausgangsstoffe unerlässlich. So kristallisiert **90** nur dann wie beschrieben aus Hexan aus, wenn reines feinpulvrig-gelbes **89** sowie reines weißes LiCp\* eingesetzt werden. Kristallines **90** wiederum ist Voraussetzung für eine einheitlich verlaufende

Hydrolyse zu **66**. Für den Fall, dass **90** nicht auskristallisiert, kann **66** in verminderter Ausbeute und Reinheit erhalten werden (letzteres wirkt sich dann auf die Qualität von **64** aus), wenn man die Hexanlösung vollständig einengt und das entstandene dunkle Öl sauer hydrolysiert. Aus dem schwarz-grünen Produkt kann **66** mit Diethylether extrahiert werden (Soxhlet). Bei der Synthese von  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_5]$  nach *R. Poli et al.*<sup>189</sup> muss zunächst der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_n]_2$  ( $n = 2, 3$ ) **91** hergestellt werden, der in guten Ausbeuten aus  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  und  $\text{Cp}^*\text{H}$  gemäß einer Vorschrift aus *Inorganic Synthesis* dargestellt werden kann.<sup>190</sup> Zu beachten ist hierbei sowohl die fehlerhafte Angabe der einzusetzenden  $\text{Cp}^*\text{H}$ -Menge als auch die Notwendigkeit das  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ , welches sich während der Reaktion am Kolbenhals und Rückflusskühler abscheidet, permanent in die Reaktionslösung zurückzuführen (Kolben maximal bis zum Niveau des Kolbeninhaltes in das Ölbad eintauchen und das  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  durch frühzeitiges Schwenken des Kolbens wieder in die Lösung überführen. **91** wird mit Hilfe von  $\text{PhICl}_2$  oder  $\text{PCl}_5$  in  $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$  **92** überführt.<sup>191</sup> Problematisch hierbei ist, dass diese Reaktionen oft nicht vollständig ablaufen und unvollständig chlorierte Zwischenstufen das Produkt kontaminieren. Bei Verwendung von frisch hergestelltem  $\text{PhICl}_2$  entstehen diese Verunreinigungen nur in vernachlässigbaren Mengen, ansonsten ist für einen vollständigen Umsatz von **91** eine erneute Behandlung des Produktgemisches mit  $\text{PhICl}_2$  oder  $\text{PCl}_5$  erforderlich. Generell ist eine verlängerte Reaktionszeit unter Verwendung erhöhter Mengen an Chlorierungsmittel zu empfehlen. Ist **92** mit carbonylhaltigen Substanzen verunreinigt, so gelingt die nachfolgende Hydrolyse und Oxidation zu **66** nur in stark reduzierten Ausbeuten. Nach der Vorschrift von *Poli* entsteht **66** von vornherein in eher geringen Ausbeuten (61%), da bei der Hydrolyse von **91** mit  $\text{NaOH}$  an Luftsauerstoff auch das unvollständig oxidierte  $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2]_2$  als Nebenprodukt entsteht. Eine starke Verbesserung dieser Ausbeute auf 80% wurde erzielt, indem während der Hydrolyse kontinuierlich Luft durch die Reaktionslösung geleitet wurde.

Die Syntheseroute von *Poli* erscheint aufwendiger als jene von *Sundermeyer*, doch wurde auf diesem Weg reineres  $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_5]$  erhalten, was sich wiederum vorteilhaft auf Ausbeute und Qualität von  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  auswirkte. Der Ersatz des Chlorierungsmittels  $\text{PhICl}_2$  durch  $\text{PCl}_5$  vereinfacht die (Gesamt-)Synthese merklich, und, da zudem die Ausbeute der Hydrolyse von  $[\text{Cp}^*\text{MoCl}_4]$  durch Luftzufuhr erhöht werden kann, ist letztendlich *Poli's* Syntheseroute für die Darstellung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  zu bevorzugen.

## 6.2 Synthesevorschriften und analytische Daten

### 6.2.1 Di( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)Molybdän-bis(Bismutdi(*tert*)butylat) $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2] \text{I}$



$[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$	256.12 g mol <sup>-1</sup>	0.200 g	0.78 mmol	1 äq.
$\text{Bi}(\text{OtBu})_3$	425.32 g mol <sup>-1</sup>	0.669 g	1.56 mmol	2 äq.

Zu einer Suspension von 0.669 g (1.56 mmol)  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  in 10 mL Petrolether wird unter Rühren eine gesättigte Lösung von 0.200 g (0.78 mmol)  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  in Petrolether gegeben. Dabei bildet sich eine klare rote Lösung, die 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird (während dessen beginnt das Produkt auszufallen). Nach Einengen und Kühlen des Reaktionsgemisches auf  $-30^\circ\text{C}$  wird **I** in Form von rot-orangen Kristallen erhalten.

#### Ausbeute

0.651 g (0.68 mmol; 86%)      rot-orangene Kristalle

#### Elementaranalyse (%) $[\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Bi}_2\text{MoO}_4]$

Berechnet: C 34.87    H 5.22

Gefunden: C 34.34    H 5.13

#### $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ), $\delta$ [ppm]

4.85 (m, 4H,  $^{\text{MeCp}}\text{CH}$ )      4.57 (m, 4H,  $^{\text{MeCp}}\text{CH}$ )  
 1.56 (s, 6H,  $^{\text{MeCp}}\text{CH}_3$ )      1.38 (s, 36H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ )

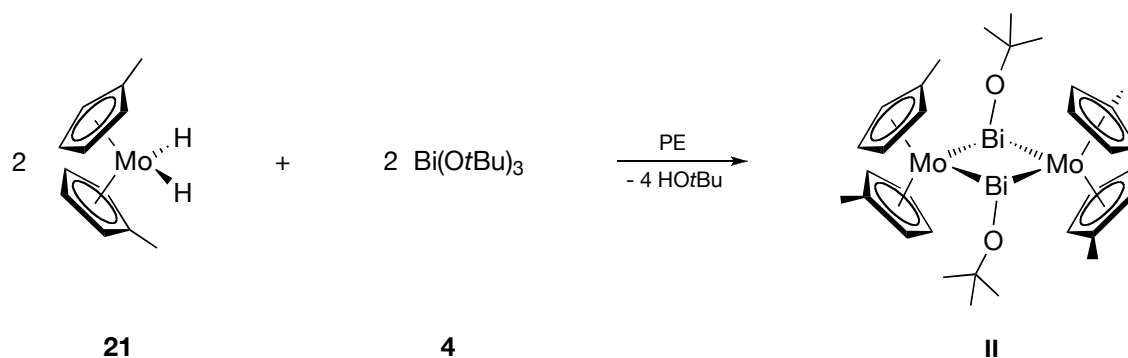
#### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ), $\delta$ [ppm]

97.66 / 88.99 / 82.69 ( $^{\text{MeCp}}\text{C}$ )  
 70.74 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ )      35.48 ( $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ )  
 14.57 ( $^{\text{MeCp}}\text{CH}_3$ )

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]

3067 w    2961 m    1636 w    1456 m    1378 m    1181 m    1030 m    926 m    833 m    753 w  
 556 s    405 m

### 6.2.2 Bis{di( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)Molybdän( $\mu$ -Bismut(*tert*)butylat)} $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}]_2$ II



$[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$	256.12 g mol <sup>-1</sup>	0.200 g	0.78 mmol	1 äq.
$\text{Bi}(\text{OtBu})_3$	425.32 g mol <sup>-1</sup>	0.334 g	0.78 mmol	1 äq.

Zu einer Lösung von 0.334 g (0.78 mmol)  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  in 10 mL Petrolether wird unter Rühren eine gesättigte Lösung von 0.200 g (0.78 mmol)  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  in Petrolether zugegeben. Es bildet sich eine rote Lösung, die sich innerhalb weniger Minuten schwarz färbt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und ohne weiteres Rühren bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 1 Stunde setzt bereits die Bildung schwarzer quaderförmiger Kristalle von II ein. Diese werden nach 12 Stunden isoliert und wiederholt mit Petrolether gewaschen.

#### Ausbeute

0.184 g (0.17 mmol; 43%)      schwarze quaderförmige Kristalle

#### Elementaranalyse (%) $[\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_2]$

Berechnet: C 35.84    H 4.32

Gefunden: C 35.22    H 4.02

#### <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), $\delta$ [ppm]

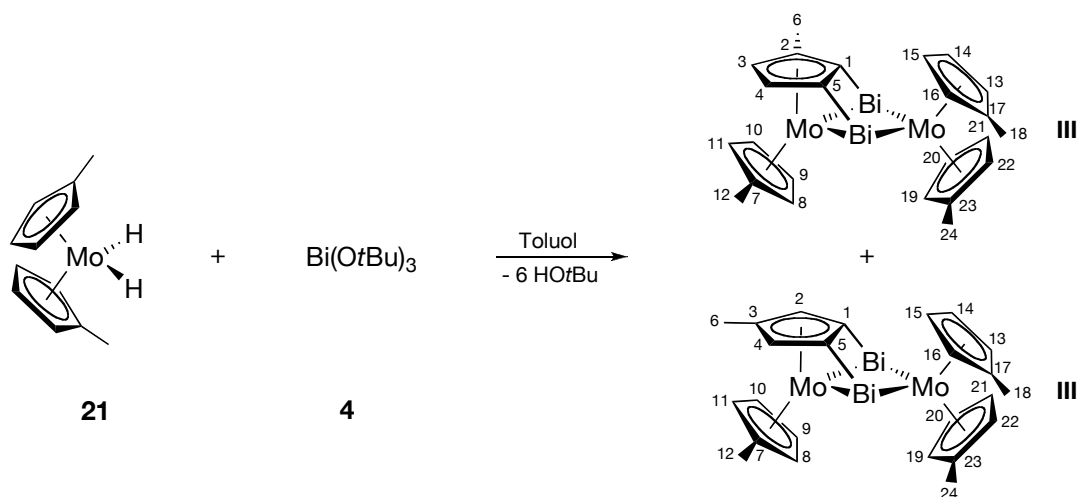
5.03 (m, 4H, $\text{MeCpCH}$ )	4.12 (m, 4H, $\text{MeCpCH}$ )
3.98 (m, 4H, $\text{MeCpCH}$ )	3.64 (m, 4H, $\text{MeCpCH}$ )
1.74 (s, 12H, $\text{MeCpCH}_3$ )	1.37 (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ )

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]

3084 w	2947 m	1663 w	1454 m	1372 m	1352 m	1179 s	1030 m	924 s	829 m
803 m	749 w	538 w	401 m						



**6.2.3 ( $\eta^5$ -Methylcyclopentadienyl)( $\mu_3$ - $\eta^5$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ -methylcyclopentadienyliden)-Molybdän-Bismut-di( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)Molybdän**  
 **$[(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-}^{\text{Me}}\text{Cp})_2]$  **III****



$[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$	256.12 $\text{g mol}^{-1}$	0.100 g	0.39 mmol	1 äq.
$\text{Bi}(\text{OtBu})_3$	425.32 $\text{g mol}^{-1}$	0.167 g	0.39 mmol	1 äq.

Eine Mischung aus 0.100 g (0.39 mmol)  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  und 0.167 g (0.39 mmol)  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  wird in 4 mL Toluol gelöst. Es bildet sich eine rote Lösung, deren Farbe innerhalb von 5 Minuten nach schwarz umschlägt. Man lässt die Reaktionsmischung zwei Tage bei Raumtemperatur stehen und versetzt sie dann mit 2 mL Petrolether. Durch Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  werden innerhalb von 3 Tagen schwarze Kristalle erhalten. Auf diese Weise erhält man die Verbindungen **III** und **III'** als Isomerengemisch in analytischer Reinheit.

Höhere Ausbeuten an **III/III'** (in einer Reinheit, die für präparative (Folge)Umsetzungen ausreicht) erhält man nach folgender Vorschrift: 0.200 g (0.78 mmol)  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  und 0.334 g (0.78 mmol)  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  werden jeweils in Hexan gelöst (insgesamt ca. 10 mL) und vermischt. Es bildet sich eine rote Lösung, die in einen Rundkolben mit Young-Ventil filtriert wird. Während der Filtration färbt sich der Kolbeninhalt langsam schwarz. Der Kolben wird in ein auf  $80^\circ\text{C}$  vorgeheiztes Ölbad getaucht, und die Reaktionslösung wird zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man vom ausgefallenen schwarz-braunen Feststoff ab, wäscht diesen zweimal mit Hexan und trocknet im Hochvakuum. Auf diese Weise werden 0.263 mg (65%) **III/III'** erhalten.

**Ausbeute**

0.059 g (0.064 mmol; 33%)      schwarze Kristalle

**Elementaranalyse (%) [C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>Bi<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>]**

Berechnet: C 31.19    H 2.84

Gefunden: C 31.56    H 3.00

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), III, δ [ppm]**

6.21 (s, 2H, H <sup>2,4</sup> )	4.89 (m, 2H, H <sup>14,15</sup> )
4.84 (m, 2H, H <sup>9,10</sup> )	4.32 (m, 2H, H <sup>8,11</sup> )
4.25 (m, 2H, H <sup>13,16</sup> )	3.76 (m, 2H, H <sup>20,21</sup> )
3.24 (m, 2H, H <sup>19,22</sup> )	2.00 (s, 3H, H <sup>6</sup> )
1.68 (s, 6H, H <sup>12,18</sup> )	1.62 (s, 3H, H <sup>24</sup> )

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), III', δ [ppm]**

6.28 (d, 1H, <sup>3</sup> J <sub>CH</sub> = 2.4 Hz, H <sup>4</sup> )	
4.89 (m, 2H, H <sup>14,15</sup> )	4.84 (m, 2H, H <sup>9,10</sup> )
4.71 (m, 1H, H <sup>8</sup> )	4.43 (m, 1H, H <sup>11</sup> )
4.25 (m, 2H, H <sup>13,16</sup> )	3.76 (m, 2H, H <sup>20,21</sup> )
3.33 (d, 1H, <sup>3</sup> J <sub>CH</sub> = 2.4 Hz, H <sup>3</sup> )	
3.24 (m, 2H, H <sup>19,22</sup> )	2.13 (s, 3H, H <sup>6</sup> )
1.78 (s, 3H, H <sup>12</sup> )	1.67 (s, 3H, H <sup>18</sup> )
1.62 (s, 3H, H <sup>24</sup> )	

**IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]**

3081 w	2911 m	1622 w	1477 w	1451 m	1372 m	1221 w	1030 s	918 w	874 m
836 s	831 s	804 s	622 w	511 w	413 m	390 m			

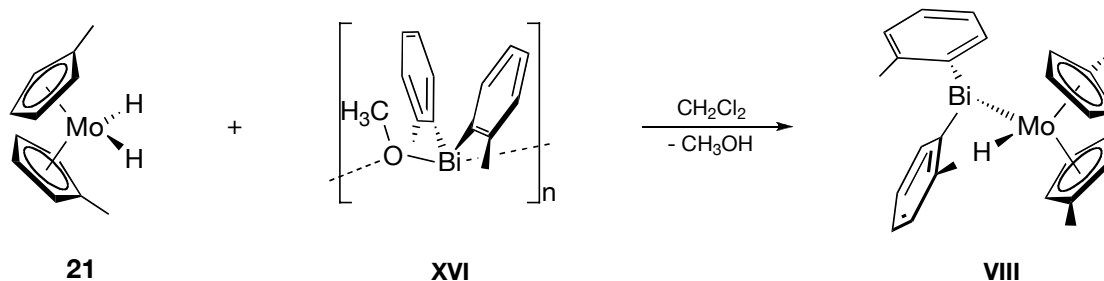
**MS (EI, 70 eV), m/z (%)**924 (30) [M<sup>++</sup>], 715 (12) [M<sup>++</sup> - Bi], 670 (50) [M<sup>++</sup> - <sup>Me</sup>Cp<sub>2</sub>Mo] bzw. [<sup>Me</sup>CpMo(C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>))Bi<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 506 (10) [M<sup>++</sup> - 2Bi], 418 (20) [Bi<sub>2</sub><sup>+</sup>], 254 (80) [<sup>Me</sup>Cp(C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>))Mo<sup>+</sup>], 79 (100) [<sup>Me</sup>Cp<sup>+</sup>]**HRMS [<sup>12</sup>C<sub>24</sub><sup>1</sup>H<sub>26</sub><sup>209</sup>Bi<sub>2</sub><sup>92</sup>Mo<sub>2</sub>]**

Berechnet: 915.97784 u

Gefunden: 915.97679 u



### 6.2.5 Di(methylcyclopentadienyl)molybdänhydrid(di(*ortho*)tolyl)bismutin $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}] \text{ VIII}$



$[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$	256.12 g mol <sup>-1</sup>	0.080 g	0.35 mmol	1 äq.
$[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$	422.28 g mol <sup>-1</sup>	0.148 g	0.35 mmol	1 äq.

Zu einer farblosen Lösung von 83.2 mg (0.20 mmol)  $[(\text{o-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemperatur eine gelbe Lösung von 45.9 mg (0.18 mmol)  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  in 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Es bildet sich eine rote Lösung, welche 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss unter vermindertem Druck zu einem roten Öl eingengt wird. Dieses wird mehrmals mit kleinen Portionen Hexan extrahiert und die vereinigten Extrakte werden im Vakuum auf ca. 2 mL eingengt. Durch Kühlen auf 4° C werden schön geformte rote Kristalle von **VIII** erhalten, welche abgetrennt und mit kaltem Hexan gewaschen werden.

#### Ausbeute

0.098 g (0.15 mmol; 83%)      rote Würfel

#### Elementaranalyse (%) $[\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BiMo}]$

Berechnet: C 48.31 H 4.52

Gefunden: C 48.51 H 4.82

#### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), $\delta$ [ppm]

7.59 (pd, 2H, $^{\text{Tol}}\text{CH}$ )	7.16 (m, 4H, $^{\text{Tol}}\text{CH}$ )
6.88 (pt, 2H, $^{\text{Tol}}\text{CH}$ )	4.51 (s br, 2H, $^{\text{MeCp}}\text{CH}$ )
4.45 (s br, 2H, $^{\text{MeCp}}\text{CH}$ )	4.27 (s br, 2H, $^{\text{MeCp}}\text{CH}$ )
4.23 (s br, 2H, $^{\text{MeCp}}\text{CH}$ )	2.43 (s, 6H, $^{\text{Tol}}\text{CH}_3$ )
2.01 (s, 6H, $^{\text{MeCp}}\text{CH}_3$ )	-9.31 (s, 1H, MoH)

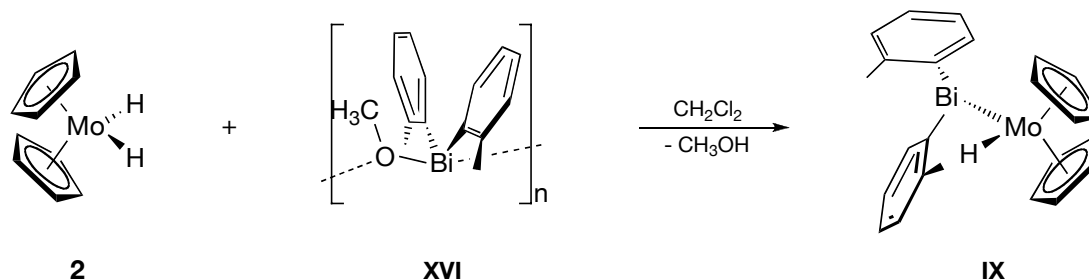
#### $^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), $\delta$ [ppm]

144.3 ( $^{\text{Tol}}\text{CCH}_3$ )
140.7 / 127.7 / 127.2 / 126.6 ( $^{\text{Tol}}\text{CH}$ )
97.3 ( $^{\text{MeCp}}\text{CH}_3$ )
84.0 / 83.1 / 80.8 / 79.6 ( $^{\text{MeCp}}\text{CH}$ )
27.8 ( $^{\text{Tol}}\text{CCH}_3$ )      15.6 ( $^{\text{MeCp}}\text{CH}_3$ )

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]

3101 w	3084 w	3047 m	3024 w	2978 m	2953 w	2918 w	2864 w	1813 m	1574 m
1558 w	1481 w	1456 s	1445 s	1402 w	1375 m	1273 w	1261 m	1226 w	1200 m
1157 m	1113 m	1061 w	1030 s	1015 m	978 w	937 w	926 w	878 m	841 m
826 w	787 s	745 vs	706 w	600 w	575 m	432 s	417 s		

### 6.2.6 Molybdocenhydrid(di(*ortho*)tolyl)bismutin [Cp<sub>2</sub>Mo(H){Bi(*o*-Tol)<sub>2</sub>}] IX



[Cp <sub>2</sub> MoH <sub>2</sub> ]	228.15 g mol <sup>-1</sup>	0.054 g	0.24 mmol	1 äq.
[( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> Bi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	422.28 g mol <sup>-1</sup>	0.100 g	0.24 mmol	1 äq.

Zu einer farblosen Lösung von 100 mg (0.24 mmol) [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei Raumtemperatur eine gelbe Lösung von 54 mg (0.24 mmol) [Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] in 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Es bildet sich eine rote Lösung, welche 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss unter vermindertem Druck zu einem roten Öl eingeeengt wird. Durch mehrfache Extraktion mit Hexan wird ein rotes Pulver und eine rote Extraktionslösung erhalten. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum bis zur beginnenden Abscheidung eines roten Pulvers eingeeengt. Durch leichtes Erwärmen wird der Feststoff wieder aufgelöst und das Reaktionsgefäß zunächst bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Es scheiden sich rote Kristalle von **IX** ab, deren Menge durch nachfolgendes Kühlen auf 4 °C erhöht werden kann (30 mg). Die Kristalle werden abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Der pulverförmige Rückstand der Hexanextraktionen (90 mg) besteht ebenfalls aus reinem **IX** und wird im Vakuum getrocknet.

#### Ausbeute

0.120 g (0.19 mmol; 79%)      rote Würfel und rotes Pulver

#### Elementaranalyse (%) [C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>BiMo]

Berechnet: C 46.62    H 4.08

Gefunden: C 46.51    H 4.40

#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ [ppm]

7.53 (pd, 2H, <sup>Tol</sup> CH)	7.15 (m, 4H, <sup>Tol</sup> CH)
6.90 (pt, 2H, <sup>Tol</sup> CH)	4.57 (s, 10H, <sup>Cp</sup> CH)
2.42 (s, 6H, <sup>Tol</sup> CH <sub>3</sub> )	-9.40 (s, 1H, MoH)

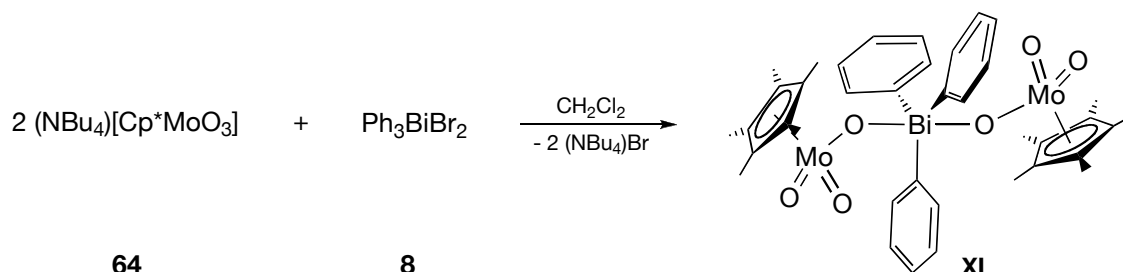
#### <sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ [ppm]

144.2 ( <sup>Tol</sup> CCH <sub>3</sub> )
140.3 / 127.8 / 127.4 / 126.7 ( <sup>Tol</sup> CH)
79.9 ( <sup>Cp</sup> CH)                  27.7 ( <sup>Tol</sup> CCH <sub>3</sub> )

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]

3108 w	3044 m	2983 w	2959 w	2852 w	1836 m	1575 m	1559 w	1444 s	1426 m
1409 m	1374 m	1263 m	1199 w	1153 w	1106 m	1061 w	1043 w	1013 m	993 m
896 w	864 w	831 m	820 m	785 s	751 vs	741 vs	587 m	432 m	417 m

### 6.2.7 Triphenylbismut-bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyltrioxomolybdat) $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_2] \mathbf{xI}$



$(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$	521.63 g mol <sup>-1</sup>	0.200 g	0.38 mmol	2 äq.
$\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$	600.10 g mol <sup>-1</sup>	0.115 g	0.19 mmol	1 äq.

Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  (0.200 g, 0.38 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter Rühren tropfenweise eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{BiBr}_2$  (0.115 g, 0.19 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei langsam gelb. Es wird 1 Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  und 4 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol extrahiert, was zu einer gelben Lösung und einem hellgelben Rückstand von ungelöstem  $(\text{NBu}_4)\text{Br}$  führt. Nach Filtration und Einengen des Filtrates im Vakuum werden 160 mg Rohprodukt **xI** erhalten (84%), das durch geringe Mengen von Ammoniumsalzen und  $[(\text{Cp}^*\text{MoO}_2)_2\text{O}]$  verunreinigt ist. Wiederholte Kristallisation aus Diethylether führt zum reinen Komplex **xI**.

#### Ausbeute

0.030 g (0.03 mmol; 16%)      gelbe Kristalle

#### Elementaranalyse (%) $[\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{BiMo}_2\text{O}_6]$

Berechnet: C 45.70    H 4.54

Gefunden: C 45.47    H 4.87

#### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), $\delta$ [ppm]

8.04 (pd, 6H,  $o\text{-PhCH}$ )      7.71 (pt, 6H,  $m\text{-PhCH}$ )

7.57 (pt, 3H,  $p\text{-PhCH}$ )      1.69 (s, 30H,  $\text{Cp}^*\text{CH}_3$ )

#### $^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), $\delta$ [ppm]

134.5 ( $o\text{-PhCH}$ )      131.8 ( $p\text{-PhCH}$ )

131.3 ( $m\text{-PhCH}$ )      118.0 ( $\text{Cp}^*\text{CCH}_3$ )

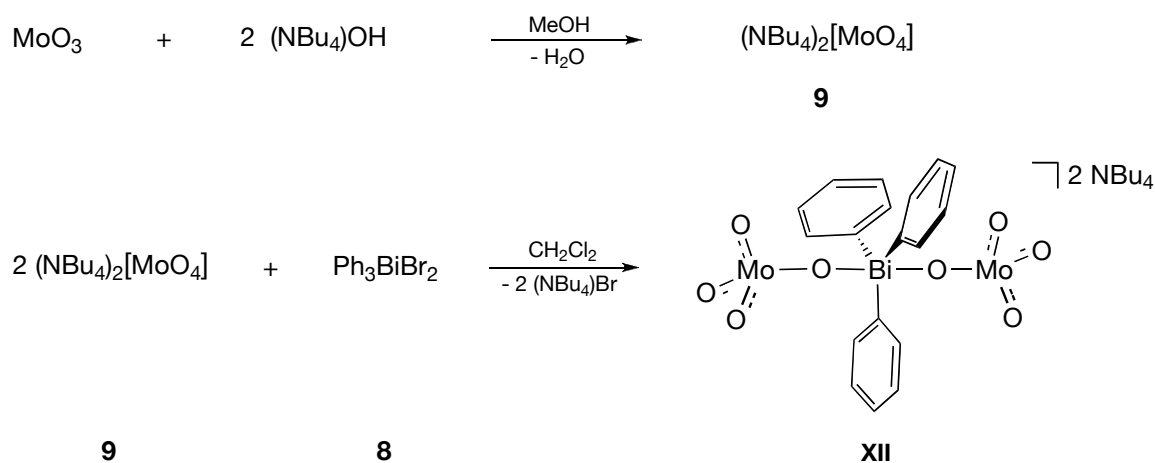
10.3 ( $\text{Cp}^*\text{CCH}_3$ )

Die *ipso* C-Atome wurden nicht detektiert

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]

3050 w	2964 w	2916 w	2857 w	1637 m	1561 w	1469 w	1437 m	1377 w	1262 w
1162 w	1096 w	1024 w	1013 w	989 m	897 s	865 s	817 m	805 m	800 m
736 s	697 vs	621 m	447 m	426 w					

## 6.2.8 Tetrabutylammoniumtriphenylbismutdimolybdat



(NBu <sub>4</sub> )OH (1 M in MeOH)	259.47 g mol <sup>-1</sup>	14.7 ml	14.70 mmol	4 äq.
MoO <sub>3</sub>	143.94 g mol <sup>-1</sup>	1.060 g	7.36 mmol	2 äq.
Ph <sub>3</sub> BiBr <sub>2</sub>	600.10 g mol <sup>-1</sup>	2.200 g	3.67 mmol	1 äq.

1.06 g (7.36 mmol) MoO<sub>3</sub> werden mit 14.7 mL (14.70 mmol) einer 1 M Lösung von (NBu<sub>4</sub>)OH in Methanol versetzt, und die weiße Suspension wird 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von den ungelösten Bestandteilen wird abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Es bildet sich ein öliger Feststoff, der sich nach einiger Zeit im Hochvakuum etwas verfestigt.

Zum öligen (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MoO<sub>4</sub>] wird zügig eine Lösung von 2.20 g Ph<sub>3</sub>BiBr<sub>2</sub> in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Es bildet sich eine trübe Lösung, welche 30 min bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat unter starkem Rühren mit ca. 120 mL Diethylether versetzt. Es bildet sich ein öliger Feststoff, der sich nach 45 minütigem Rühren zu einem homogenen weißen Pulver verfestigt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ist das auf diese Weise erhaltene Produkt noch mit (NBu<sub>4</sub>)Br verunreinigt, so kann es zur weiteren Reinigung aus einer Mischung von 30 mL Acetonitril und 50 mL Ether umkristallisiert werden.

**Ausbeute**

3.650 g (2.93 mmol; 80%)      weißes Pulver

**Elementaranalyse (%) [C<sub>50</sub>H<sub>87</sub>N<sub>2</sub>BiMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]**

Berechnet: C 48.23    H 7.04    N 2.25

Gefunden: C 48.46    H 7.03    N 2.29

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ [ppm]**8.44 (pd, 6H, *o*-<sup>Ph</sup>CH)      7.62 (pt, 6H, *m*-<sup>Ph</sup>CH)7.42 (pt, 3H, *p*-<sup>Ph</sup>CH)      3.24 (m, 16H, NCH<sub>2</sub>-)1.60 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-)      1.35 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)0.94 (t, 24H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)**<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ [ppm]**157.1 / 135.2 / 130.8 (<sup>Ph</sup>CH)58.8 / 24.0 / 19.8 / 13.5 (NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Die *ipso* C-Atome wurden nicht detektiert**IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]**

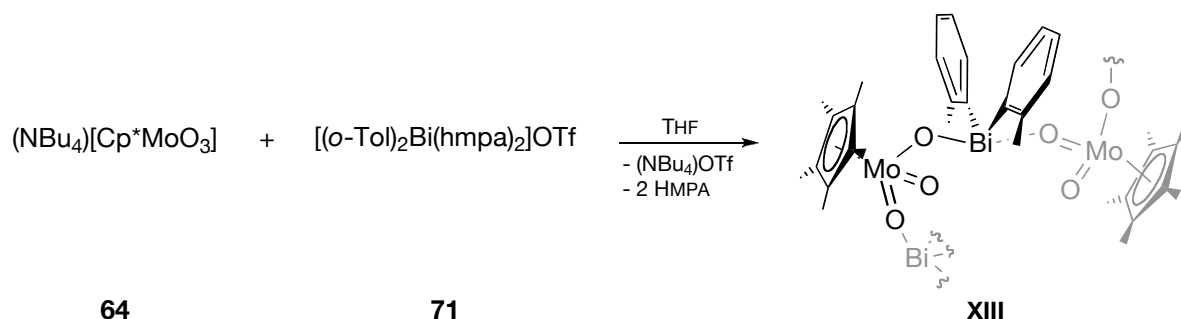
3073 w    3051 m    2961 s    2931 s    2872 s    1561 m    1493 s    1468 vs    1435 s    1384 m

1261 w    1172 w    1154 w    1107 w    1066 w    1028 w    1012 m    991 s    929 w    909 m

871 vs    804 w    734 vs    685 w    448 w



### 6.2.9 Di(*ortho*)tolylbismut- $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyltrioxomolybdat $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$ **XIII**



$(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$       521.63  $\text{g mol}^{-1}$     0.400 g    0.77 mmol    1 äq.

$[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$     898.72  $\text{g mol}^{-1}$     0.689 g    0.77 mmol    1 äq.

Eine farblose Lösung von  $(\text{NBu}_4)[\text{Cp}^*\text{MoO}_3]$  (0.400 g, 0.77 mmol) in 10 mL THF wird unter Rühren innerhalb von 10 min tropfenweise zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten hellgelben Lösung von  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  (0.689 g, 0.77 mmol) in 10 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei sofort gelb. Nach vollendeter Zugabe wird 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und weitere vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Einengen der Lösung auf ca. 10 mL Volumen und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  führt innerhalb von wenigen Tagen zur Abscheidung des Produkts in Form gelber Mikrokristalle, die durch geringe Mengen  $(\text{NBu}_4)\text{OTf}$  und HMPA verunreinigt sein können. Durch wiederholtes Waschen mit kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man ein analysenreines Produkt.

#### Ausbeute

0.372 g (0.55 mmol; 72%)      gelbe Kristalle

#### Elementaranalyse (%) $[\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{BiMoO}_3]$

Berechnet: C 43.00    H 4.36

Gefunden: C 43.02    H 4.68

#### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), $\delta$ [ppm]

8.25 (pd, 2H,  $o\text{-TolCH}$ )      7.51 (pt, 4H,  $m\text{-TolCH}$ )

7.32 (pt, 2H,  $p\text{-TolCH}$ )      2.45 (s, 6H,  $\text{TolCH}_3$ )

1.72 (s, 15H,  $\text{Cp}^*\text{CH}_3$ )

#### $^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), $\delta$ [ppm]

144.5 / 137.4 / 132.2 / 129.6 / 128.5 ( $\text{TolC}$ )

118.9 ( $\text{Cp}^*\text{CCH}_3$ )      24.0 ( $\text{TolCCH}_3$ )

10.3 ( $\text{Cp}^*\text{CCH}_3$ )

Die *ipso* C-Atome wurden nicht detektiert

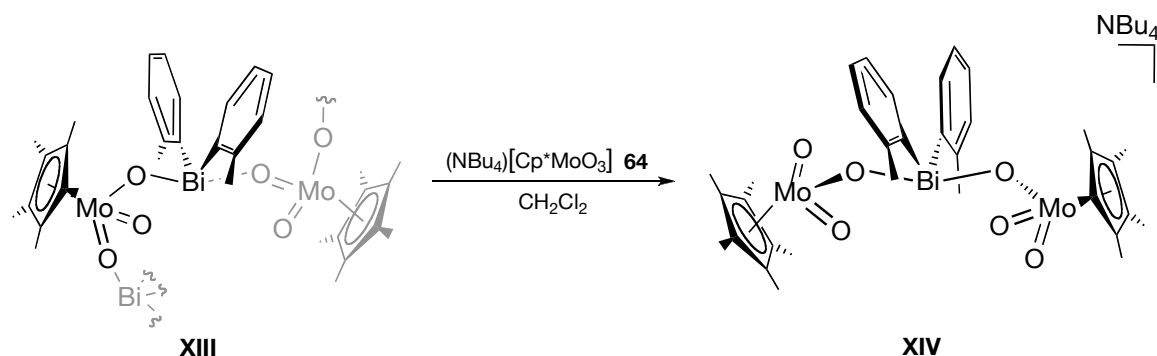
#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]

3048 w    2995 w    2961 w    2913 m    2857 w    1448 m    1379 w    1272 w    1203 w    1157 w

1116 w    1096 w    1031 w    1019 w    988 w    892 s    863 w    819 s    802 s    783 s

744 vs    719 vs    703 s    621 m    472 m

**6.2.10 Tetrabutylammonium-di(*ortho*)tolylbismut-bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyltrioxomolybdat)**  
**(NBu<sub>4</sub>)[(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi( $\mu$ O-MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] **xiv****



$[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OMoO}_2\text{Cp}^*)]_n$	670.41 g mol <sup>-1</sup>	0.185 g	0.28 mmol	1 äq.
(NBu <sub>4</sub> )[Cp*MoO <sub>3</sub> ]	521.63 g mol <sup>-1</sup>	0.144 g	0.28 mmol	1 äq.

Zu einer gelben Suspension von 185 mg (0.28 mmol) [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi( $\mu$ O-MoO<sub>2</sub>Cp\*)]<sub>n</sub> in 7 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird eine Lösung von 144 mg (NBu<sub>4</sub>)[Cp\*MoO<sub>3</sub>] in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Es bildet sich eine hellgelbe klare Lösung, welche 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird **xiv** in Form eines hellgelben Pulvers erhalten, welches aus Ether umkristallisiert werden kann.

**Ausbeute**

0.312 g (0.26 mmol; 95%) hellgelber Feststoff

**Elementaranalyse (%) [C<sub>50</sub>H<sub>80</sub>NBiMo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]**

Berechnet: C 50.38 H 6.76 N 1.18

Gefunden: C 50.35 H 7.02 N 1.09

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\delta$  [ppm]**

8.29 (pd, 2H, <i>o</i> -TolCH)	7.49 (pd, 2H, <i>m</i> -TolCH)
7.43 (pt, 2H, <i>m</i> -TolCH)	7.28 (pt, 2H, <i>p</i> -TolCH)
3.21 (m, 8H, NCH <sub>2</sub> -)	2.54 (s, 6H, TolCH <sub>3</sub> )
1.68 (s, 30H, Cp*CH <sub>3</sub> )	1.64 (m, 8H, -CH <sub>2</sub> -)
1.42 (m, 8H, -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	1.02 (t, 12H, -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )

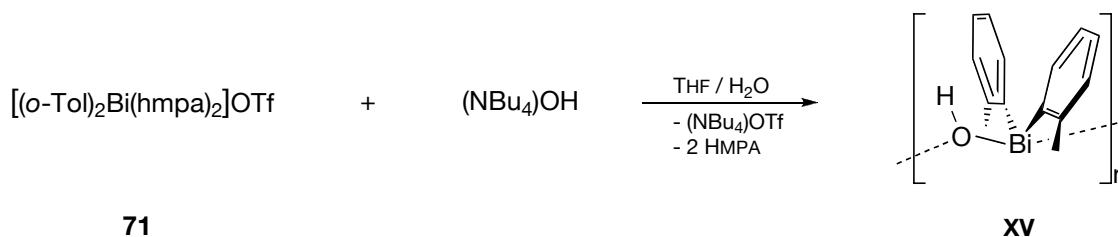
**<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\delta$  [ppm]**

145.1 / 138.6 / 131.7 / 129.1 / 127.8 (TolC)
115.9 (Cp* CCH <sub>3</sub> )
58.8 / 23.9 / 19.9 / 13.6 (NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
24.4 (TolCCH <sub>3</sub> )      10.1 (Cp* CCH <sub>3</sub> )
Die <i>ipso</i> C-Atome wurden nicht detektiert

**IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]**

3049 w	2963 s	2933 m	2916 m	2875 m	1630 m	1489 w	1448 m	1380 m	1262 w
1202 m	1173 w	1157 w	1115 m	1103 m	1087 w	1068 w	1058 w	1029 w	878 vs
849 vs	819 m	802 m	779 m	742 vs	727 vs	705 m	624 w	411 w	

### 6.2.11 Di(*ortho*)tolylbismuthhydroxid $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$ **xv**



$[(o\text{-Tol})_2\text{Bi(hmpa)}_2]\text{OTf}$	898.72 g mol <sup>-1</sup>	2.000 g	2.20 mmol	1 äq.
$(\text{NBu}_4)\text{OH}$ (40% in H <sub>2</sub> O)	259.47 g mol <sup>-1</sup>	7.250 g	11.10 mmol	5 äq.

Zu einer Lösung von 2.00 g (2.2 mmol)  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi(hmpa)}_2]\text{OTf}$  in 20 mL THF werden 7.25 g (11.1 mmol) einer 40% igen wässrigen Lösung von  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$ , verdünnt mit 60 mL Wasser, zuge-  
tropft. Ein farbloser Feststoff fällt aus dem Reaktionsgemisch aus, welches noch 1 Stunde lang  
bei Raumtemperatur gerührt wird. Vom Feststoff wird abfiltriert und der Rückstand mehrfach  
mit Wasser, zuletzt mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wird ein  
farbloses Pulver erhalten, das, neben einem geringen Anteil an **xvii**, hauptsächlich **xv** enthält.  
Umkristallisieren aus heißem Ethanol führt zu analytisch reinem **xv**.

#### Ausbeute

0.591 g (1.45 mmol; 65%) farbloser Feststoff

#### Elementaranalyse (%) [C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>BiO]

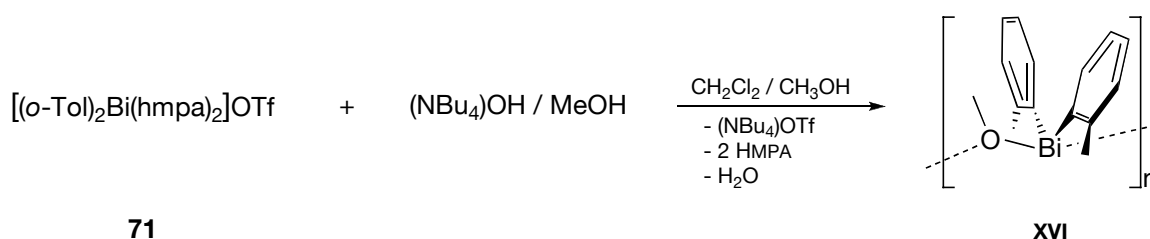
Berechnet: C 41.19 H 3.70

Gefunden: C 41.04 H 3.63

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]

3617 m	3065 w	3045 m	2992 w	2961 w	2950 w	2917 w	2856 w	1579 w	1560 w
1445 m	1376 w	1265 m	1197 m	1157 w	1116 w	1043 w	1029 w	938 w	858 w
834 s	790 m	737 s	707 w	644 w	540 m	486 m	425 m		

### 6.2.12 Di(*ortho*)tolylbismutmethanolat $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$ **xvi**



$[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$	898.72 g mol <sup>-1</sup>	0.809 g	0.90 mmol	1 äq.
$(\text{NBu}_4)\text{OH}$ (1 M in CH <sub>3</sub> OH)	259.47 g mol <sup>-1</sup>	0.90 ml	0.90 mmol	1 äq.

Zu einer Lösung von 809 mg (0.9 mmol)  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{hmpa})_2]\text{OTf}$  in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 0.9 mL (0.9 mmol) einer 1 M Lösung von  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  in CH<sub>3</sub>OH zugetropft. Die Reaktionsmischung trübt sich gegen Ende der Zugabe merklich ein und wird weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt, bis die Bildung eines farblosen Feststoffes einsetzt. Durch Zugabe einer geringen Menge an CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird dieser wieder aufgelöst und im Anschluss auf -30°C abgekühlt. Nach wenigen Tagen hat sich ein weißer Feststoff gebildet, welcher abgetrennt und mit wenig kaltem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen wird. Das erhaltene Rohprodukt enthält meist geringe Mengen des Kondensationsproduktes **xvii**, kann aber durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt werden. Insbesondere bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, die Reaktion in verdünnten Lösungen von **71** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und unter Zusatz von Methanol (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>OH = 2:1) durchzuführen, da unter diesen Bedingungen die Bildung von **xvii** zurückgedrängt wird.

#### Ausbeute

0.262 g (0.62 mmol; 69%) farbloser Feststoff

#### Elementaranalyse (%) [C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>BiO]

Berechnet: C 42.66 H 4.06

Gefunden: C 42.41 H 3.93

#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ [ppm]

8.38 (pd, 2H, <i>o</i> -TolCH)	7.30 (pt, 2H, <i>m</i> -TolCH)
7.19 (pd, 2H, <i>m</i> -TolCH)	7.09 (pt, 2H, <i>p</i> -TolCH)
4.23 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )	2.11 (s, 6H, TolCH <sub>3</sub> )

#### <sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ [ppm]

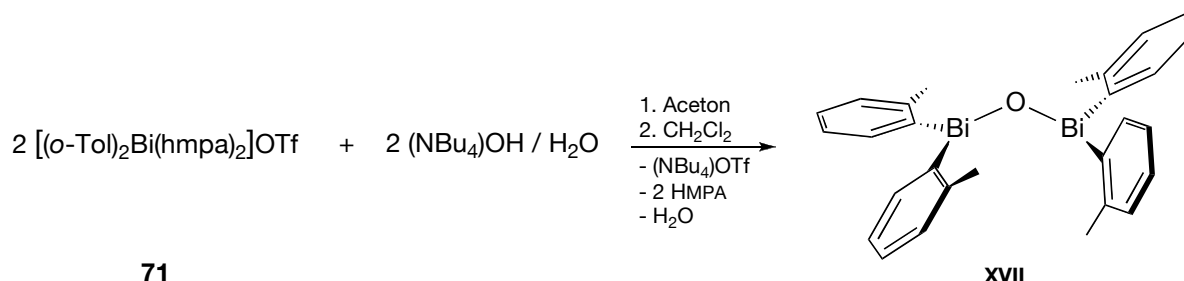
143.5 / 135.9 / 132.0 / 129.4 / 128.8 ( <i>TolC</i> )
57.3 (OCH <sub>3</sub> )      23.8 ( <i>TolCCH</i> <sub>3</sub> )

Die *ipso* C-Atome wurden nicht detektiert

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]

3119 w	3048 s	2993 m	2969 m	2899 m	2856 m	2785 s	1579 m	1561 w	1459 m
1446 s	1376 m	1275 m	1267 m	1201 s	1154 m	1114 m	1020 vs	947 w	872 w
792 m	751 vs	738 vs	644 w	616 s	537 m	490 w	444 m	430 s	

### 6.2.13 $\mu$ -Oxobis(di(*ortho*)tolyl)bismutin (*o*-Tol)<sub>2</sub>BiOBi(*o*-Tol)<sub>2</sub> **xvii**



[( <i>o</i> -Tol) <sub>2</sub> Bi(hmpa) <sub>2</sub> ]OTf	898.72 g mol <sup>-1</sup>	1.000 g	1.10 mmol	1 äq.
(NBu <sub>4</sub> )OH (40% in H <sub>2</sub> O)	259.47 g mol <sup>-1</sup>	0.72 ml	1.10 mmol	1 äq.

Zu einer Lösung von 1.0 g (1.1 mmol) [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(hmpa)<sub>2</sub>]OTf in 10 mL Aceton werden 0.72 mL (1.1 mmol) einer 40%igen wässrigen (NBu<sub>4</sub>)OH-Lösung zugetropft. Es bildet sich eine weiße Suspension, welche 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Reaktionsmischung wird etwas eingeeengt und filtriert. Der weiße Feststoff, der aus einer Mischung von **xv** und **xvii** besteht (Nachweis durch IR Spektroskopie), wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die resultierende Lösung 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird **xvii** in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten, welcher aus Toluol oder THF umkristallisiert werden kann.

#### Ausbeute

0.320 g (0.62 mmol; 73%) hellgelber Feststoff

#### Elementaranalyse (%) [C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>Bi<sub>2</sub>O]

Berechnet: C 42.12 H 3.53

Gefunden: C 42.52 H 3.60

#### <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]

8.20 (pd, 4H, *o*-TolCH) 7.40 (pt, 4H, *m*-TolCH)

7.31 (pd, 4H, *m*-TolCH) 7.24 (pt, 4H, *p*-TolCH)

2.15 (s, 12H, TolCH<sub>3</sub>)

#### <sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]

181.4 (TolCBi) 143.2 (TolCCH<sub>3</sub>)

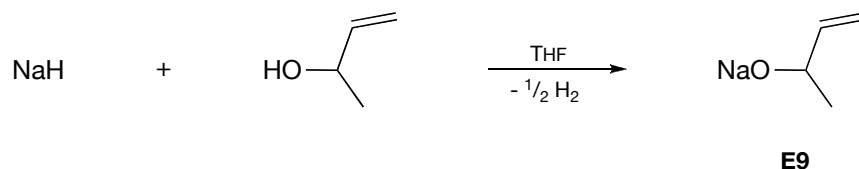
135.6 / 131.3 / 128.9 / 128.3 (TolCH)

23.9 (TolCCH<sub>3</sub>)

#### IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>]

3052 m	3039 m	2991 w	2966 m	2933 w	2912 w	1579 m	2854 w	1578 m	1562 w
1444 s	1374 m	1277 w	1266 m	1201 s	1153 m	1112 m	1043 m	1030 m	1017 m
984 w	951 w	943 w	870 w	792 m	744 vs	618 vs	535 w	484 w	426 s

### 6.2.14 Natriumbut-3-en-2-olat [Na(OCH(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>)] E9



NaH	24.00 g mol <sup>-1</sup>	3.070 g	127.30 mmol	1.25 äq.
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> OH	72.11 g mol <sup>-1</sup>	7.380 ml	102.30 mmol	1 äq.

3.07 g (127.9 mmol) NaH werden in 150 mL THF suspendiert und bei 0 °C 7.38 g (102.3 mmol) But-1-en-3-ol zugetropft. Unter lebhafter Gasentwicklung bildet sich dabei eine gelbe Suspension. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend von überschüssigem NaH abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen beigefarbenen Feststoff.

#### Ausbeute

8.830 g (93.86 mmol; 91%) beiger Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ [ppm]

5.92 (m, 1H, CH<sub>3</sub>CH-)

4.96 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH-)

4.67 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.1, CH<sub>2</sub>CH-)

4.23 (m, 1H, CH<sub>2</sub>CH-)

1.00 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 CH<sub>3</sub>CH-)

<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN), δ [ppm]

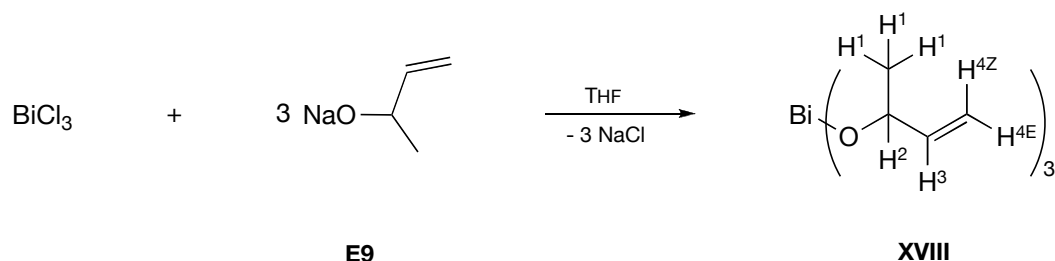
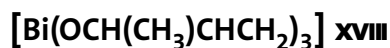
153.9 (CH<sub>2</sub>CH-)

107.8 (-CHCH<sub>2</sub>)

71.7 (CH<sub>3</sub>CH-)

29.5 (CH<sub>3</sub>CH-)

## 6.2.15 Bismutbut-1-en-3-olat



NaOC <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	94.09 g mol <sup>-1</sup>	3.640 g	38.70 mmol	3 äq.
BiCl <sub>3</sub>	315.34 g mol <sup>-1</sup>	4.070 g	12.90 mmol	1 äq.

3.64 g Natriumbut-1-en-3-olat werden in 100 mL THF gelöst und rasch zu einer leicht getrübbten Lösung von 4.07 g BiCl<sub>3</sub> in 100 mL THF kanüliert, woraufhin sich in einer exothermen Reaktion eine gelbe Suspension bildet. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das gelbe Filtrat wird im Vakuum bis zu einem gelben Öl eingengt, welches durch Gefriertrocknung in einen beigefarbenen Feststoff überführt werden kann.

Durch Sublimation im Hochvakuum bei 90°C wird XVIII als weißer Feststoff in analytischer Reinheit erhalten. Dabei zersetzt sich allerdings ein Teil des beigen Feststoffes zu einer schwarzen Substanz.

**Ausbeute**

3.860 g (9.14 mmol; 71%) beiger Feststoff

**Elementaranalyse (%) [C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>BiO<sub>3</sub>]**

Berechnet: C 34.13 H 5.01

Gefunden: C 34.14 H 4.88

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]

6.14 (m, 3H, H<sup>3</sup>)

5.47 (m br, 3H, H<sup>2</sup>)

5.33 (ddd, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>4Z</sup>,H<sup>3</sup></sub> = 17.2 Hz, H<sup>4Z</sup>)

5.05 (ddd, 3H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>4E</sup>,H<sup>3</sup></sub> = 10.2 Hz, H<sup>4E</sup>)

1.43 (d, 9H, <sup>3</sup>J<sub>H<sup>1</sup>,H<sup>2</sup></sub> = 6.3 Hz, H<sup>1</sup>)

<sup>13</sup>C-NMR{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ [ppm]

147.2 (C<sup>3</sup>)

113.0 (C<sup>4</sup>)

70.4 (C<sup>2</sup>)

27.5 (C<sup>1</sup>)

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]

3079 m	3002 m	2961 s	2920 m	2859 m	1643 w	1444 m	1417 m	1362 m	1321 m
1261 w	1144 m	1106 m	1089 m	1057 s	996 m	974 m	918 vs	827 m	691 m
583 m	514 br								

MS (EI, 70 eV), m/z (%), R = OCH(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>

407 (5) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 351 (15) [Bi(OR)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 336 (10) [Bi(OR)(O(CH)CHCH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 279 (30) [Bi(OR)]<sup>+</sup>,

265 (5) [Bi(O(CH)CHCH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>], 209 (100) [Bi]<sup>+</sup>, 71 (10) [OR]<sup>+</sup>





## **7 Röntgenstrukturanalyse**



## 7.1 Allgemeines

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindungen (s.u.) wurden in einer Inertgasatmosphäre präpariert, auf eine Glasspitze gesetzt und in einem kalten Stickstoffstrom vermessen.

Alle Strukturdaten wurden auf einem *Stoe IPDS I* oder *Stoe IPDS 2T* unter Verwendung von  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , gemessen, die Strukturen mit direkten Methoden gelöst (verwendetes Programm: *SHELXS-97*)<sup>192</sup> und gegen  $F^2$  verfeinert (verwendetes Programm: *SHELXL-97*)<sup>193</sup>, mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome. So nicht anders beschrieben, wurden alle Wasserstoffatome geometrisch hinzugefügt und in Korrelation mit dem gebundenen C-Atom verfeinert.

Die kristallographischen Daten (außer Strukturfaktoren) der Verbindungen wurden als *supplementary publication* im *Cambridge Crystallographic Data Centre* in Cambridge hinterlegt und sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Alternativ können sie auch beim CCDC angefordert werden (Adresse: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; FAX: (+44)1223-336-033; E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

Die graphische Darstellung aller röntgenographisch charakterisierten Verbindungen erfolgte mit dem Program *DIAMOND*.

## 7.2 Röntgenstrukturdaten

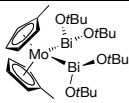
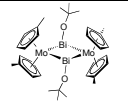
### 7.2.1 $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2] \text{I}$

Geeignete Einkristalle der Verbindung **I** wurden durch Kühlen einer gesättigten Lösung in Petrolether auf 4 °C erhalten. Die roten Kristalle sind sehr luftempfindlich und müssen deshalb mit großer Umsicht gehandhabt werden. Im Vergleich zum verwandten  $[\text{Cp}_2\text{Mo}\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}_2]$  ist **I** jedoch beständiger und kristallisationsfreudiger. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **I** wurden in der CCD unter der Nummer 225730 hinterlegt.

### 7.2.2 $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi}(\text{OtBu})\}]_2 \text{II}$

**II** kristallisiert bei Raumtemperatur aus der Reaktionslösung (Hexan oder PE) in Form großer schwarzer lattenförmiger Kristalle aus. Die Kristalle von **II** sind luftempfindlich und müssen unter Anwendung der entsprechenden Maßnahmen präpariert werden. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **II** wurden in der CCD unter der Nummer 225731 hinterlegt.

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **I** und **II**.

		
Diffraktometer	IPDS I	IPDS I
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Bi}_2\text{MoO}_4$	$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_2$
Molgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	964.58	1072.53
Kristallmaße $[\text{mm}]$	0.60 x 0.40 x 0.32	0.24 x 0.12 x 0.08
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C(2/c)$	$P(2_1/n)$
$a$ $[\text{\AA}]$	13.038(4)	11.710(2)
$b$ $[\text{\AA}]$	16.364(6)	9.333(2)
$c$ $[\text{\AA}]$	16.435(5)	14.852(2)
$\alpha$ $[\text{^\circ}]$	90	90
$\beta$ $[\text{^\circ}]$	112.67(3)	90.02(2)
$\gamma$ $[\text{^\circ}]$	90	90
$V$ $[\text{\AA}^3]$	3235(3)	1623.1(4)
$\rho$ ber. $[\text{g cm}^{-3}]$	1.980	2.194
$T$ $[\text{K}]$	180(2)	180(2)
Abs. Koeff. $\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	11.261	11.590
$F_{000}$	1832	1008
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 17$
$\theta$ Bereich $[\text{^\circ}]$	2.10 – 22.33	2.21 – 25.25
Gemessene Reflexe	7318	9139
Unabhängige Reflexe	2013 $[\text{R(int)} = 0.0528]$	2791 $[\text{R(int)} = 0.0855]$
Data / restraints / parameter	2013 / 0 / 175	2791 / 0 / 178
GoF on $F^2$	1.018	0.969
$Z$	4	2
$R_1$ $[I > 2\sigma(I)]$	0.0265	0.0355
wR2 (alle Daten)	0.0597	0.0753
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e \AA}^{-3}]$	0.653 / -1.316	1.711 / -1.440

### 7.2.3 $[(\eta^5\text{-MeCp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me})\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-MeCp})_2]$ **III**

Schwarze Einkristalle der Verbindung **III** wurden durch Kühlen der stark eingeeengten Reaktionslösung (Toluol) aus der Darstellung von **III** auf  $-30^\circ$  erhalten. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **III** wurden in der CCD unter der Nummer 225732 hinterlegt.

### 7.2.4 $[(\eta^5\text{-MeCp})\text{Mo}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3\text{Me})\text{Bi}]_2$ **IV**

Einkristalle von **IV** wurden im Rahmen von Untersuchungen zur Reaktivität der gebogenen Bindungen in **III/III'** erhalten. Nachdem eine benzolische Lösung von **III/III'** und einem Trialkylsilan eine Nacht auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt worden war, kristallisierten im NMR-Röhrchen feine braunschwarze Nadeln von **IV**. Es ist demnach möglich, dass Erwärmung eine Umlagerung von **III/III'** zu **IV** induziert. Da in diesen Versuchen jedoch mit dem Rohprodukt aus der Synthese von **III/III'** (*vide* 4.1.3) gearbeitet wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass **IV** schon bei der Synthese aus  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  und  $\text{Bi}(\text{OtBu})_3$  als ein weiteres Isomer gebildet wird.

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **III** und **IV**.



Diffraktometer	IPDS I	IPDS I
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Bi}_2\text{Mo}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BiMo}$
Molgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	924.29	462.14
Kristallmaße $[\text{mm}]$	$0.72 \times 0.40 \times 0.12$	$0.40 \times 0.04 \times 0.03$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P(2_1/n)$	$P(2_1/c)$
$a$ $[\text{\AA}]$	7.494(2)	7.214(2)
$b$ $[\text{\AA}]$	21.093(5)	20.619(6)
$c$ $[\text{\AA}]$	14.192(2)	7.966(2)
$\alpha$ $^\circ$	90	90
$\beta$ $^\circ$	91.56(2)	110.3(2)
$\gamma$ $^\circ$	90	90
$V$ $[\text{\AA}^3]$	2242.6(7)	1113.3(5)
$\rho$ ber. $[\text{g cm}^{-3}]$	2.738	2.757
$T$ $[\text{K}]$	180(2)	180(2)
Abs. Koeff. $\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	16.747	16.868
$F_{000}$	1680	840
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-25 \leq k \leq 25$ $-17 \leq l \leq 17$	$-8 \leq h \leq 8$ $-24 \leq k \leq 24$ $-9 \leq l \leq 9$
$\theta$ Bereich $^\circ$	2.41 – 25.25	2.90 – 25.00
Gemessene Reflexe	14593	9108
Unabhängige Reflexe	3990 $[\text{R(int)} = 0.0910]$	1853 $[\text{R(int)} = 0.1249]$
Data / restraints / parameter	3990 / 0 / 257	1853 / 62 / 143
GoF on $F^2$	1.056	1.080
$Z$	4	4
$R_1$ $[I > 2\sigma(I)]$	0.0514	0.1016
wR2 (alle Daten)	13.75	0.2464
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	4.311 / $-2.580$	3.232 / $-1.882$

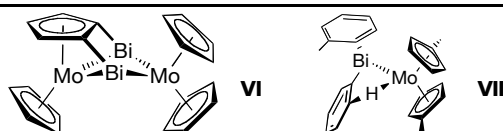
### 7.2.5 $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Mo}(\mu_3\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_3)\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-Cp})_2]$ **vi**

Schwarze Einkristalle von **vi** kristallisieren aus der Reaktionslösung.<sup>33,34</sup> Stehenlassen über Nacht führt zunächst zur Kristallisation von reinem **7**. Weiteres Stehenlassen der (abfiltrierten) Mutterlauge führt innerhalb von 1–2 Tagen zu Kristallen von **vi** (*vide* 4.1.5). Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **vi** wurden in der CCD unter der Nummer 244341 hinterlegt.

### 7.2.6 $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}]$ **viii**

Rote würfelförmige Einkristalle von **viii** wuchsen durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **viii** in Hexan auf 4°C. Das Wasserstoffatom der MoH Einheit wurde in einem Differenz *Fourier-Map* gefunden und konnte in den folgenden *Least-Square* Zyklen frei verfeinert werden. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **viii** wurden in der CCD unter der Nummer 607645 hinterlegt.

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **vi** und **viii**.



Diffraktometer	IPDS I	IPDS 2T
Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Bi <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> BiMo
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	868.2	646.41
Kristallmaße [mm]	0.36 × 0.24 × 0.16	0.20 × 0.17 × 0.16
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C(2/c)	P(-1)
<i>a</i> [Å]	23.319(4)	7.9109(5)
<i>b</i> [Å]	7.750(1)	9.1244(7)
<i>c</i> [Å]	20.951(3)	15.7401(9)
$\alpha$ [°]	90	79.837(5)
$\beta$ [°]	102.81(3)	84.125(5)
$\gamma$ [°]	90	81.073(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3692.1(9)	1101.5(2)
$\rho$ ber. [g·cm <sup>-3</sup> ]	3.124	1.949
<i>T</i> [K]	150(2)	100(2)
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Abs. Koeff. $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	20.333	8.555
<i>F</i> <sub>000</sub>	3104	620
Indexbereich	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
$\Theta$ Bereich [°]	2.78 – 25.49	3.57 – 31.84
Gemessene Reflexe	15453	24860
Unabhängige Reflexe	3426 [R(int) = 0.0395]	7476 [R(int) = 0.0395]
Data / restraints / parameter	3426 / 7 / 211	7476 / 0 / 262
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.131	1.194
<i>Z</i>	8	2
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0489	0.0274
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1077	0.0459
Max. / min. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	+3.356 / -2.013	1.560 / -1.782

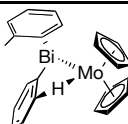
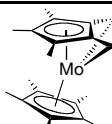
### 7.2.7 $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{o-Tol})_2\}] \text{ IX}$

Rote, würfelförmige Einkristalle von **IX** wurden durch Stehenlassen einer übersättigten Lösung von **IX** in Hexan bei Raumtemperatur erhalten. Hierzu wird eine Lösung von **IX** bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Bildung eines roten Niederschlages eingeeengt. Dieser wird durch Erwärmen wieder aufgelöst und die Lösung anschließend bei Raumtemperatur gelagert. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **VIII** wurden in der CCD unter der Nummer 607645 hinterlegt.

### 7.2.8 $[\text{Cp}^*\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Mo}] \text{ X}$

Orangefarbene Einkristalle von **x** wurden beim Kühlen des Etherextraktes der vollständig eingeeengten Reaktionslösung ( $[\text{Cp}^*\text{MoH}_2]/\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_3/\text{Toluol}$ ) auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten (*vide* 4.1.10).

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **IX** und **x**.

		
Diffraktometer	IPDS I	IPDS I
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BiMo}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Mo}$
Molgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	618.36	364.36
Kristallmaße $[\text{mm}]$	0.46 x 0.42 x 0.30	0.56 x 0.20 x 0.12
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P(bca)	C(c)
$a$ $[\text{\AA}]$	13.831(2)	15.640(3)
$b$ $[\text{\AA}]$	17.075(2)	28.904(4)
$c$ $[\text{\AA}]$	17.934(3)	16.995(3)
$\alpha$ $[\circ]$	90	90
$\beta$ $[\circ]$	90	115.31(2)
$\gamma$ $[\circ]$	90	90
$V$ $[\text{\AA}^3]$	4235(2)	6945(2)
$\rho$ ber. $[\text{g cm}^{-3}]$	1.939	1.394
$T$ $[\text{K}]$	180(2)	180(2)
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Abs. Koeff. $\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	8.895	0.748
$F_{000}$	2352	3040
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-21 \leq l \leq 21$	$-19 \leq h \leq 19$ $-35 \leq k \leq 35$ $-20 \leq l \leq 20$
$\Theta$ Bereich $[\circ]$	2.21 – 25.10	2.44 – 25.94
Gemessene Reflexe	36306	33978
Unabhängige Reflexe	3726 $[\text{R}(\text{int}) = 0.0762]$	12980 $[\text{R}(\text{int}) = 0.0997]$
Data / restraints / parameter	3726 / 135 / 244	12980 / 244 / 693
GoF on $F^2$	1.281	1.050
$Z$	8	16
$R_1$ $[I > 2\sigma(I)]$	0.0698	0.0759
$wR_2$ (alle Daten)	0.1556	0.2044
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	1.232 / -2.963	3.191 / -7.193

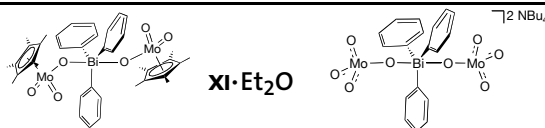
### 7.2.9 $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ **xi**

Gelbe Einkristalle von **xi** wurden durch Kühlen einer etherischen Lösung von **xi** auf 4°C erhalten. Die Kristalle sind nicht luftempfindlich, sollten jedoch in Öl präpariert werden, da ansonsten durch Verlust des leichtflüchtigen cokristallisierten Ethers die Kristallinität verloren gehen kann. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **xi** wurden in der CCD unter der Nummer 261495 hinterlegt.

### 7.2.10 $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O}-\text{MoO}_3)_2]$ **xii**

Das im Verlauf der Darstellung von **xii** durch Versetzen der Reaktionslösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) mit Ether ausgefällte Rohprodukt wurde mit einer Mischung von 30 mL Acetonitril und 50 mL Ether versetzt. Es bildete sich eine weiße Suspension, von der abfiltriert wurde. Nach mehrtägigem Kühlen des Filtrats auf 4°C bildeten sich große farblose Kristalle. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **xii** wurden in der CCD unter der Nummer 262535 hinterlegt.

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **xi** und **xii**.



	<i>IPDS I</i>	<i>IPDS I</i>
Diffraktometer		
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{BiMo}_2\text{O}_7$	$\text{C}_{50}\text{H}_{87}\text{BiMo}_2\text{N}_2\text{O}_8$
Molgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	1072.72	1245.08
Kristallmaße $[\text{mm}]$	0.80 x 0.24 x 0.16	0.48 x 0.44 x 0.40
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P(2_1/n)$	$C(2/c)$
$a$ $[\text{\AA}]$	13.809(2)	25.948(4)
$b$ $[\text{\AA}]$	10.319(1)	13.697(2)
$c$ $[\text{\AA}]$	30.728(4)	16.127(2)
$\alpha$ $[\text{^\circ}]$	90	90
$\beta$ $[\text{^\circ}]$	101.26(2)	92.60(2)
$\gamma$ $[\text{^\circ}]$	90	90
$V$ $[\text{\AA}^3]$	4294.4(9)	5726(2)
$\rho$ ber. $[\text{g cm}^{-3}]$	1.659	1.444
$T$ $[\text{K}]$	180(2)	180(2)
Absorptionskorrektur		Lorenz-polarisation-factor Semi empirical from equivalents
Abs. Koeff. $\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	4.708	3.544
$F_{000}$	2120	2528
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-11 \leq k \leq 11$ $-34 \leq l \leq 34$	$-31 \leq h \leq 31$ $-16 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 19$
$\theta$ Bereich $[\text{^\circ}]$	2.09 – 24.09	2.79 – 25.25
Gemessene Reflexe	28609	18149
Unabhängige Reflexe	6397 $[R(\text{int}) = 0.0874]$	5185
Data / restraints / parameter	6397 / 0 / 480	5185 / 0 / 290
GoF on $F^2$	1.101	0.983
$Z$	4	4
$R_1$ $[I > 2\sigma(I)]$	0.0574	0.0292
$wR_2$ (alle Daten)	0.0939	0.0731
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e \AA}^{-3}]$	1.814 / -1.388	0.836 / -1.024



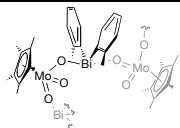
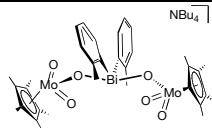
### 7.2.11 $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)]_n$ **xiii**

Blassgelbe Einkristalle in Form feiner Nadeln wurden durch Überschichten einer Lösung von **xiii** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Ether erhalten. Die Kristalle sind nicht luftempfindlich, sollten jedoch in Öl präpariert werden, da ansonsten durch Verlust des leichtflüchtigen cokristallisierten Dichlormethans die Kristallinität verloren gehen kann. Einkristalle können auch durch Kühlen der Reaktionslösung aus der Synthese von **xiii** (*vide* 4.2.4) auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **xiii** wurden in der CCD unter der Nummer 261496 hinterlegt.

### 7.2.12 $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$ **xiv**

Hellgelbe Einkristalle von **xiv** wurden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Lösung von **xiv** in Ether bei RT und an Luft erhalten. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **xiv** wurden in der CCD unter der Nummer 262536 hinterlegt.

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **xiii** und **xiv**.

	 <b>xiii</b> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	 <b>xiv</b>
Diffraktometer	IPDS 2T	IPDS 2T
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> BiCl <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>80</sub> BiMo <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	755.32	1192.04
Kristallmaße [mm]	0.60 x 0.18 x 0.10	0.60 x 0.40 x 0.36
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P(2 <sub>1</sub> /n)	P(-1)
a [Å]	12.1123(6)	13.678(2)
b [Å]	11.2738(3)	16.120(3)
c [Å]	20.3994(9)	26.457(3)
α [°]	90	81.57(2)
β [°]	104.319 (4)	77.45(2)
γ [°]	90	79.20(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	2699.0(3)	5559(2)
ρ ber. [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.859	1.479
T [K]	100(2)	180(2)
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Abs. Koeff. μ [mm <sup>-1</sup> ]	7.197	3.648
F <sub>000</sub>	1456	2512
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15 -13 ≤ k ≤ 14 -26 ≤ l ≤ 26	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -30 ≤ l ≤ 30
2θ <sub>max</sub> [°]	4.94 – 27.99	2.13 – 24.10
Gemessene Reflexe	42504	48806
Unabhängige Reflexe	6471 [R(int) = 0.0481]	16547 [R(int) = 0.0921]
Data / restraints / parameter	6471 / 0 / 297	16547 / 9 / 1107
GoF on F <sup>2</sup>	1.183	1.092
Z	4	4
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0.0258	0.0750
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.0515	0.1904
Max. / min. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.091 / -0.897	1.614 / -2.353

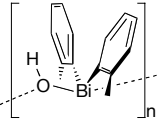
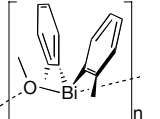
### 7.2.13 $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$ **xv**

Einkristalle von **xv** wurden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels (Methanol) aus der Reaktion von äquimolaren Mengen **xiii** und  $(\text{NBu}_4)\text{OH}$  (1 M Lösung in MeOH) erhalten. Einkristalle entstehen aber auch durch Abkühlen einer Lösung von **xv** in Ethanol auf 4° C. Das Wasserstoffatom der BiOH Einheit wurde in einem Differenz *Fourier-Map* gefunden und konnte in den folgenden *Least-Square* Zyklen frei verfeinert werden. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **xiii** wurden in der CCD unter der Nummer 607643 hinterlegt.

### 7.2.14 $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\text{OCH}_3)]_n$ **xvi**

Nadelförmige Kristalle von **xvi** wuchsen durch Kühlen einer Lösung von **xvi** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf -30° C. Der vermessene Kristall war verzwilligt mit fehlgeordneten Tolygruppen. Die ausführlichen kristallographischen Daten zu **xvi** wurden in der CCD unter der Nummer 607644 hinterlegt.

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **xv** und **xvi**.

		
Diffraktometer	IPDS I	IPDS I
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BiO}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BiO}$
Molgewicht $[\text{g mol}^{-1}]$	408.24	422.27
Kristallmaße [mm]	0.40 x 0.36 x 0.28	0.30 x 0.22 x 0.18
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P(bca)	C(m2a)
$a$ [Å]	13.8069(7)	21.013(4)
$b$ [Å]	8.4987(6)	16.391(3)
$c$ [Å]	21.167(2)	4.1400(5)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	90
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2483.7(2)	1425.9(4)
$\rho$ ber. $[\text{g cm}^{-3}]$	2.183	1.967
$T$ [K]	180(2)	180(2)
Absorptionskorrektur	numerisch	
Abs. Koeff. $\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	14.173	12.347
$F_{000}$	1520	792
Indexbereich	-18 $\leq h \leq 18$ -11 $\leq k \leq 11$ -28 $\leq l \leq 28$	-25 $\leq h \leq 25$ -20 $\leq k \leq 20$ -5 $\leq l \leq 5$
$\Theta$ Bereich [°]	3.41 – 29.37	3.15 – 25.96
Gemessene Reflexe	3344	7439
Unabhängige Reflexe	3344 $[\text{R(int)} = 0.0000]$	1418 $[\text{R(int)} = 0.0475]$
Data / restraints / parameter	3344 / 1 / 151	1418 / 16 / 50
GoF on $F^2$	0.997	1.080
$Z$	8	4
$R_1$ $[I > 2\sigma(I)]$	0.0278	0.0215
wR2 (alle Daten)	0.0494	0.0532
Max. / min. Restelektronendichte $[\text{e Å}^{-3}]$	1.706 / -1.962	1.188 / -0.692

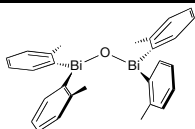
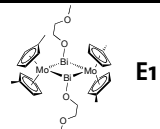
### 7.2.15 (o-Tol)<sub>2</sub>BiOBi(o-Tol)<sub>2</sub> **xvii**

Farblose Einkristalle wurden durch Abkühlen (–30°C) einer Lösung von **xviii** in wasserfreiem Toluol unter strikt wasserfreien Bedingungen erhalten.

### 7.2.16 [MeCp<sub>2</sub>Mo{μ-Bi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)}]<sub>2</sub> **E1**

50 mg (0.195 mmol) [MeCp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>] wurde in wenig PE gelöst und mit einer Lösung von 169 mg (0.390 mmol) Bi(OtBu)<sub>3</sub> in PE vermischt. Über Nacht schlug die Farbe der Lösung nach schwarz um, darüber hinaus hatte sich ein schwarzer Feststoff gebildet. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert und auf –30°C abgekühlt, worauf sich schwarze Kristalle von **E1** bildeten.

Röntgenstrukturdaten der Verbindungen **xvii** und **E1**.

	 <b>xvii</b>	 <b>E1</b>
Diffraktometer	IPDS 2T	IPDS I
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> Bi <sub>2</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> Bi <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	798.46	1076.48
Kristallmaße [mm]		0.60 x 0.48 x 0.32
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P(-1)	P(2 <sub>1</sub> /n)
a [Å]	8.4228(8)	8.361(2)
b [Å]	10.981(2)	16.657(2)
c [Å]	14.568(2)	11.131(2)
α [°]	86.691(8)	90
β [°]	80.785(8)	93.40(3)
γ [°]	68.938(8)	90
V [Å <sup>3</sup> ]	1241.1(2)	1547.6(5)
ρ ber. [g·cm <sup>-3</sup> ]	2.137	2.310
T[K]	293(2)	180(2)
Absorptionskorrektur	numerisch	
Abs. Koeff. μ [mm <sup>-1</sup> ]	14.176	12.161
F <sub>000</sub>	740	1008
Indebereich	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 10 -19 ≤ k ≤ 19 -13 ≤ l ≤ 13
Θ Bereich [°]	3.46 – 29.34	2.73 – 25.25
Gemessene Reflexe	22880	9752
Unabhängige Reflexe	6663 [R(int) = 0.0756]	2779 [R(int) = 0.1014]
Data / restraints / parameter	6663 / 0 / 285	2779 / 0 / 172
GoF on F <sup>2</sup>	1.178	1.039
Z	2	2
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0.0419	0.0413
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.1047	0.0679
Max. / min. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	6.443 / -4.097	1.702 / -1.556

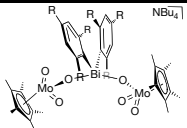
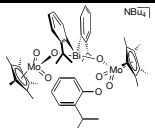
### 7.2.17 (NBu<sub>4</sub>)[(2,4,6-*i*PrC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] E5

Für genauere Angaben zur Isolierung der hellgelben Kristalle von E5 *vide* 4.2.7.

### 7.2.18 (NBu<sub>4</sub>)[(2-*i*PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] E7

Für genauere Angaben zur Isolierung der hellgelben Kristalle von E7' *vide* 4.2.9.

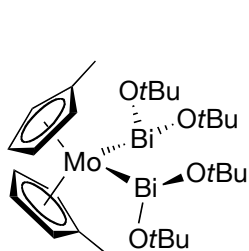
Röntgenstrukturdaten der Verbindungen E5 und E7.

	 E5	 E7'
Diffraktometer	IPDS I	IPDS 2T
Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>112</sub> BiMo <sub>2</sub> NO <sub>6</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>112</sub> BiMo <sub>2</sub> NO <sub>7</sub>
Molgewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	1416.43	1456.45
Kristallmaße [mm]	0.60 x 0.40 x 0.16	0.45 x 0.20 x 0.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P(2 <sub>1</sub> /n)	P(2 <sub>1</sub> /c)
<i>a</i> [Å]	13.724(2)	11.3053(4)
<i>b</i> [Å]	20.821(3)	25.8729(9)
<i>c</i> [Å]	25.026(5)	24.3802(2)
α [°]	90	90
β [°]	93.78(2)	98.899(2)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	7135(2)	7045.4(4)
ρ ber. [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.319	1.373
<i>T</i> [K]	180(2)	100(2)
Absorptionskorrektur		numerisch
Abs. Koeff. μ [mm <sup>-1</sup> ]	2.850	2.890
<i>F</i> <sub>000</sub>	2920	3000
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 0 ≤ <i>k</i> ≤ 33 0 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Θ Bereich [°]	2.12 – 24.14	3.38 – 27.50
Gemessene Reflexe	38409	15507
Unabhängige Reflexe	10600 [R(int) = 0.1573]	15507 [R(int) = 0.0000]
Data / restraints / parameter	10600 / 0 / 686	15507 / 0 / 733
GoF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.977	1.079
<i>Z</i>	4	4
R <sub>1</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0754	0.0899
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0.2086	0.2449
Max. / min. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.397 / -2.375	5.066 / -2.407

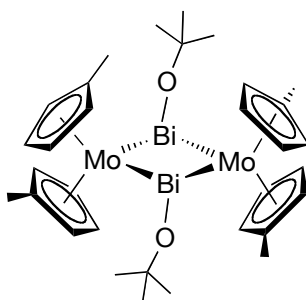
## **8 Anhang**



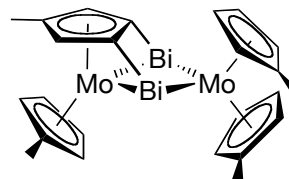
## 8.A Formelübersicht



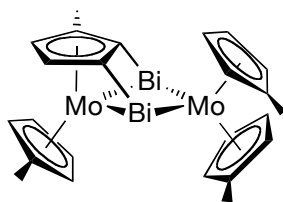
I



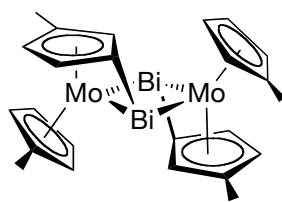
II



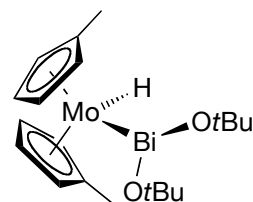
III



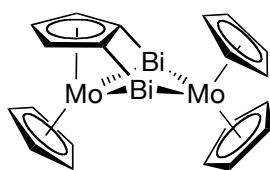
III'



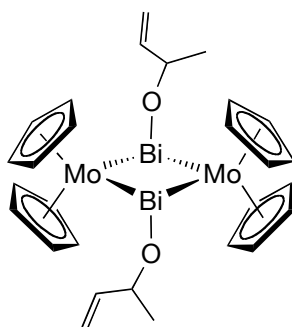
IV



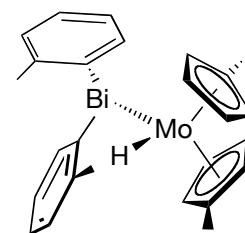
V



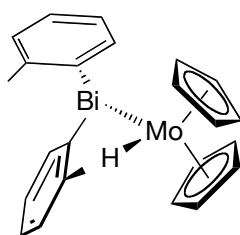
VI



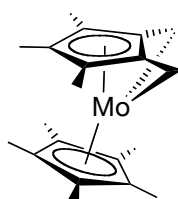
VII



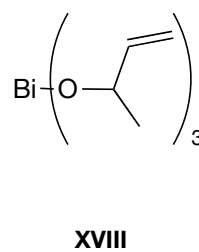
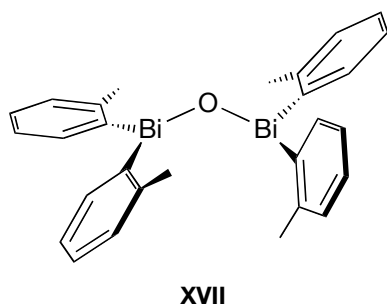
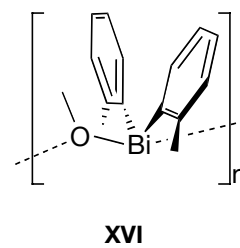
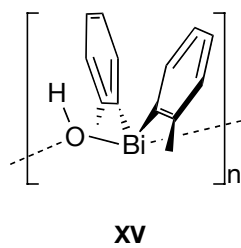
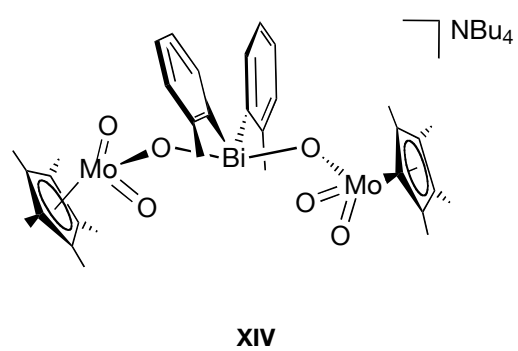
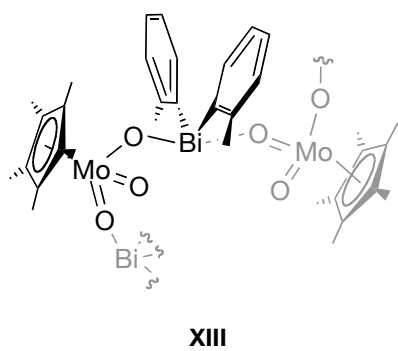
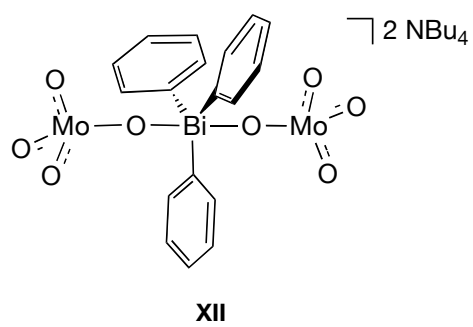
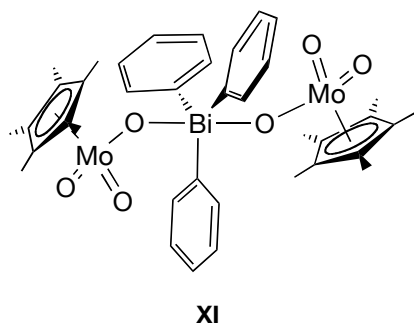
VIII



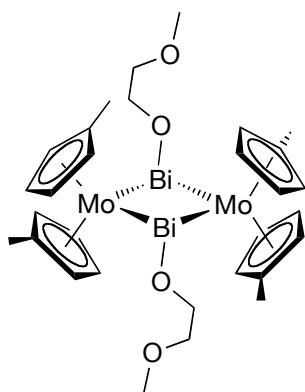
IX



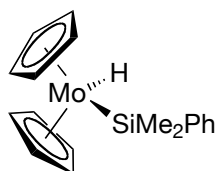
X



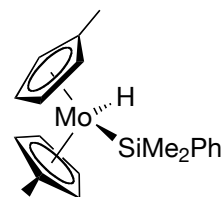




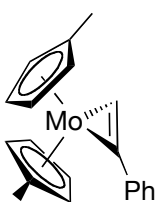
E1



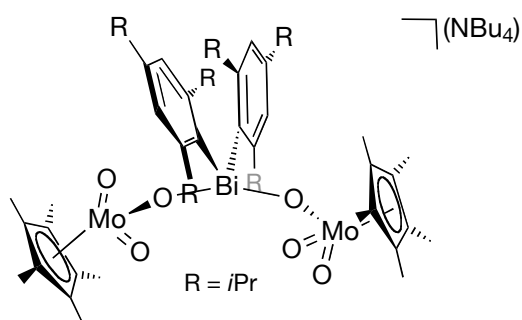
E2



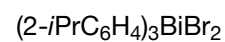
E3



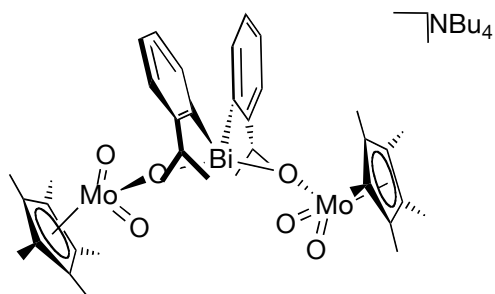
E4



E5



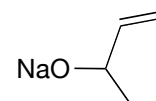
E6



E7

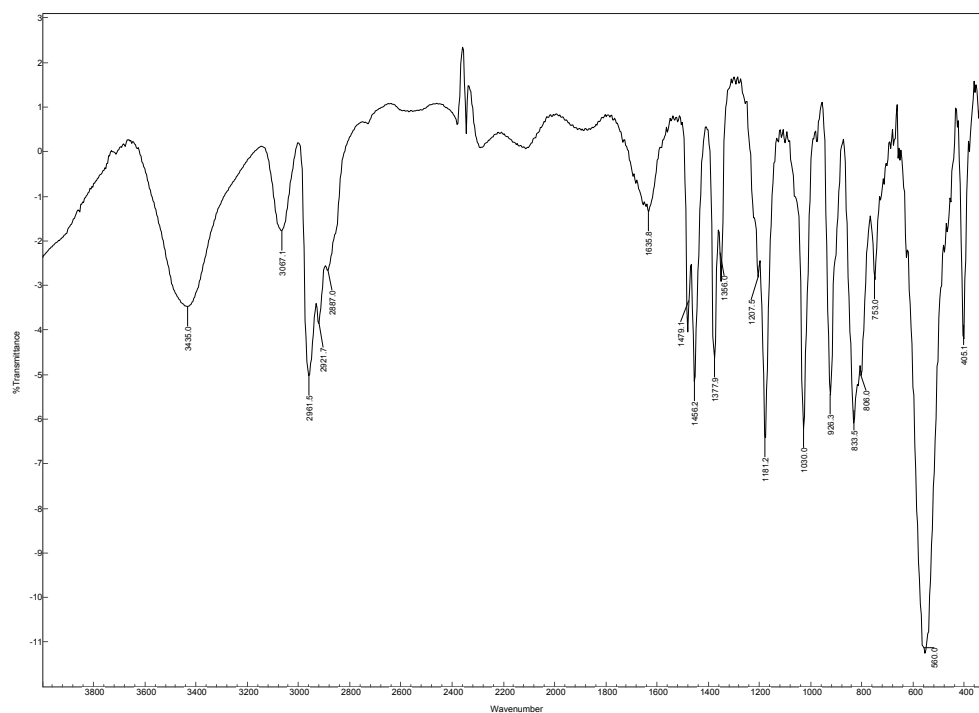
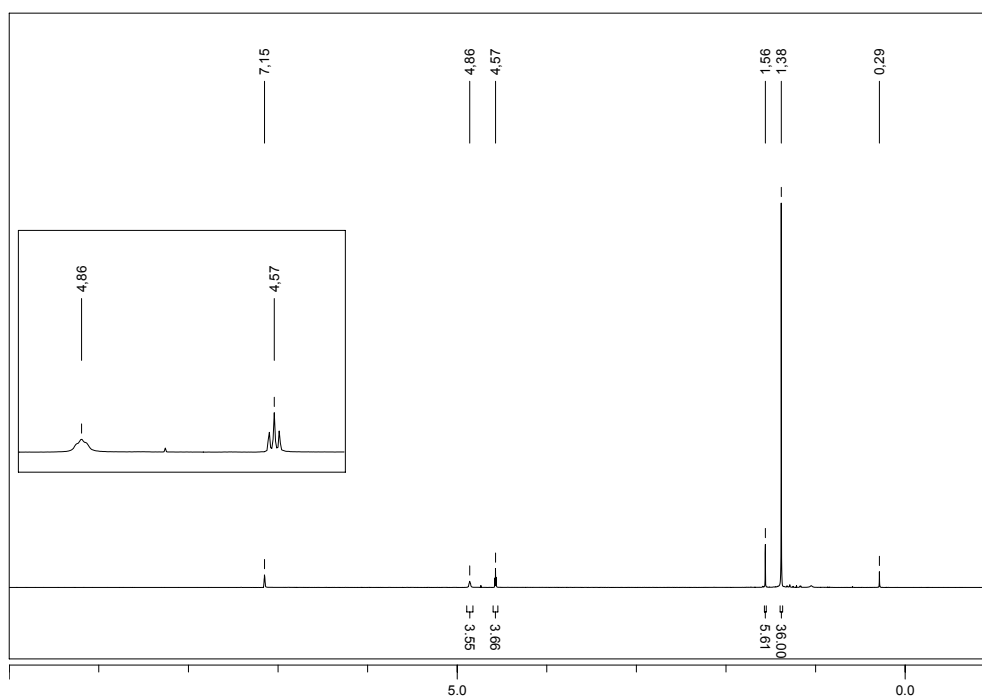


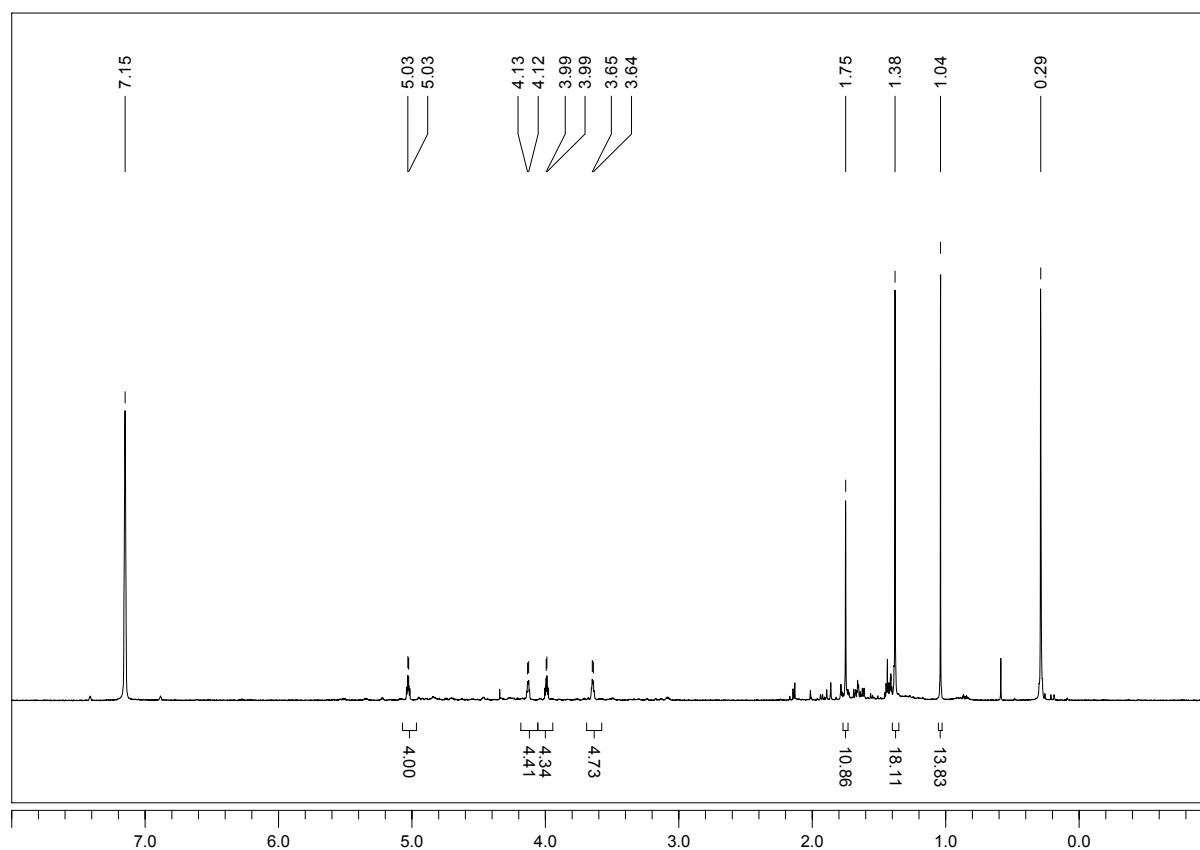
E8



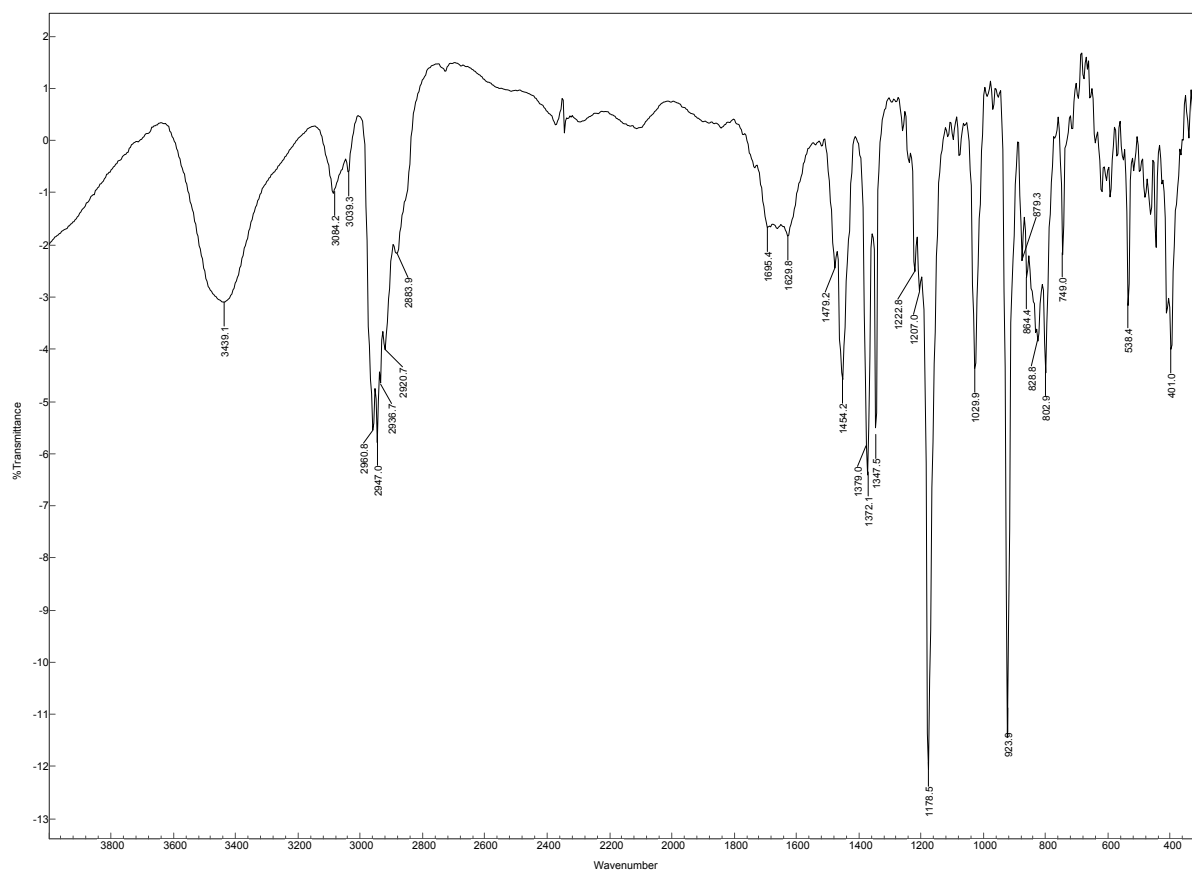
E9

## 8.B Spektrenanhang

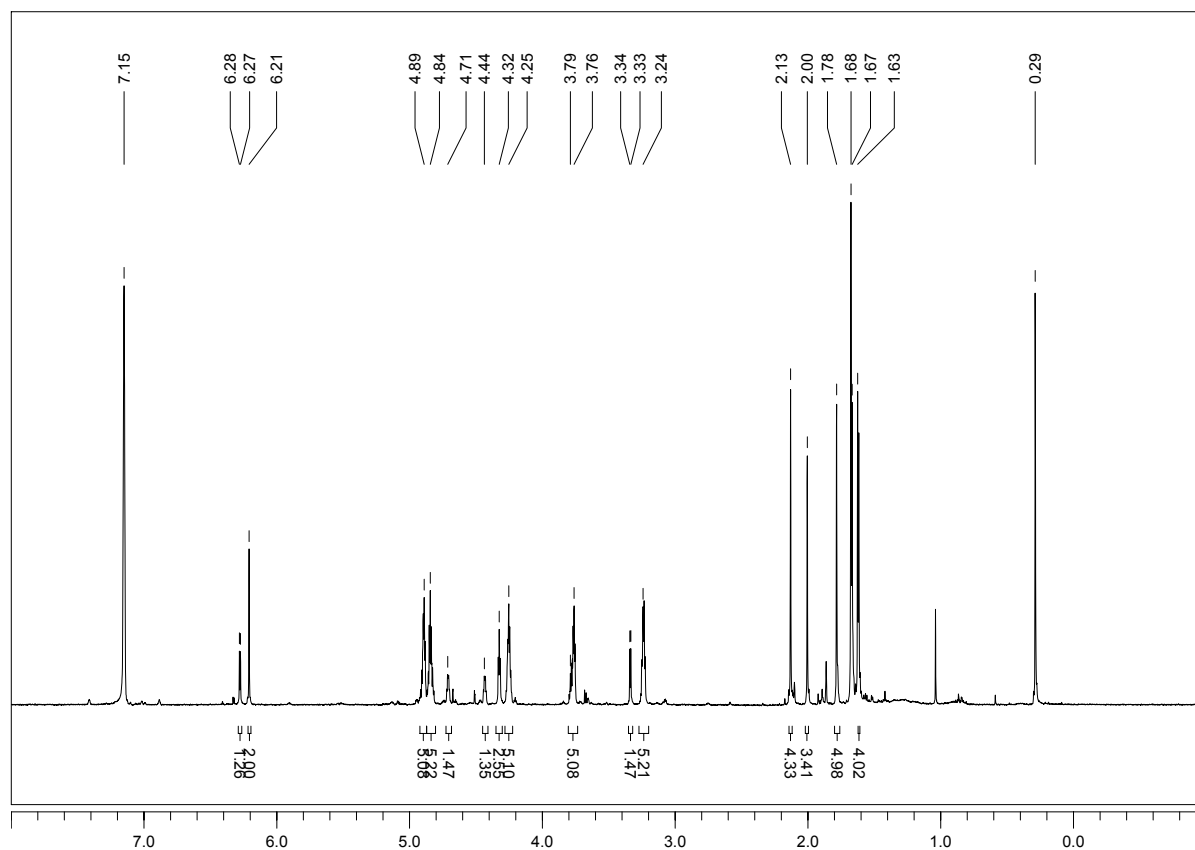




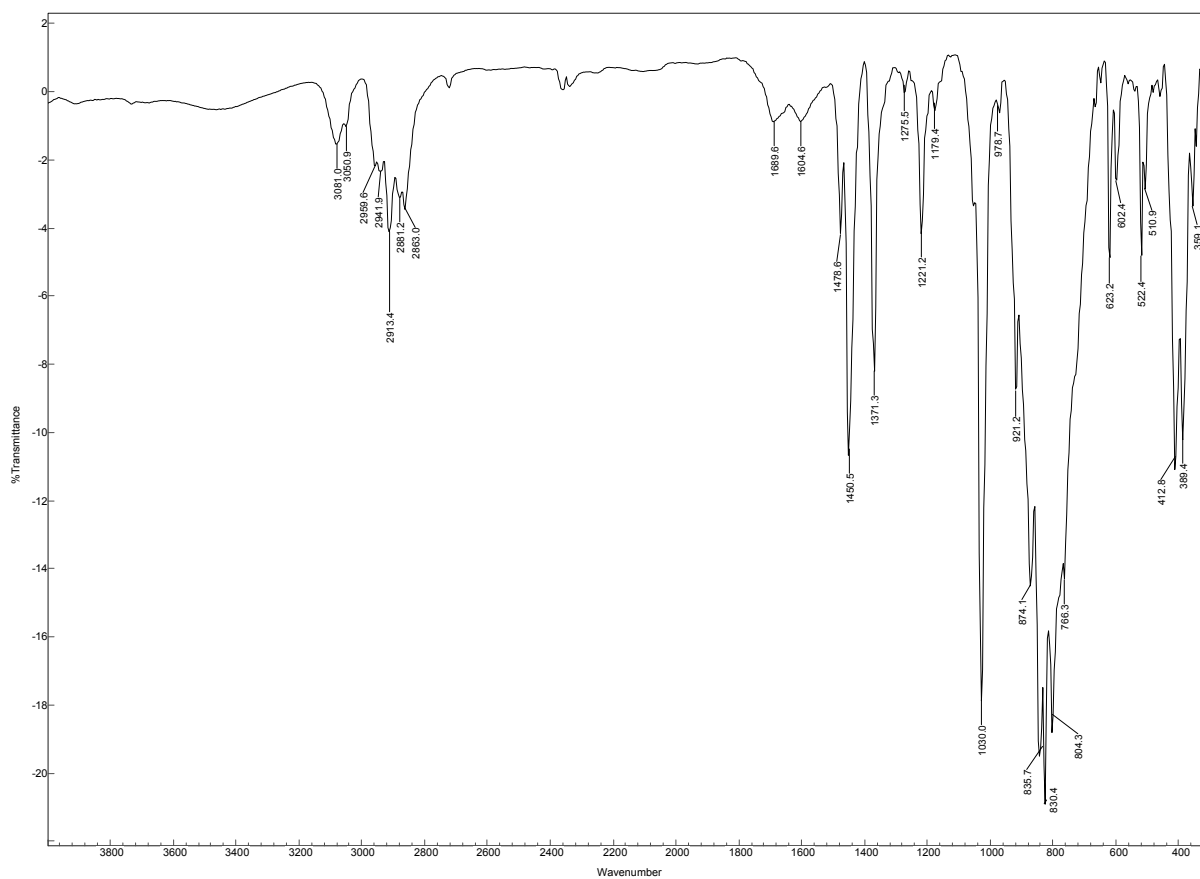
$^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi(OtBu)}\}]_2$  II.



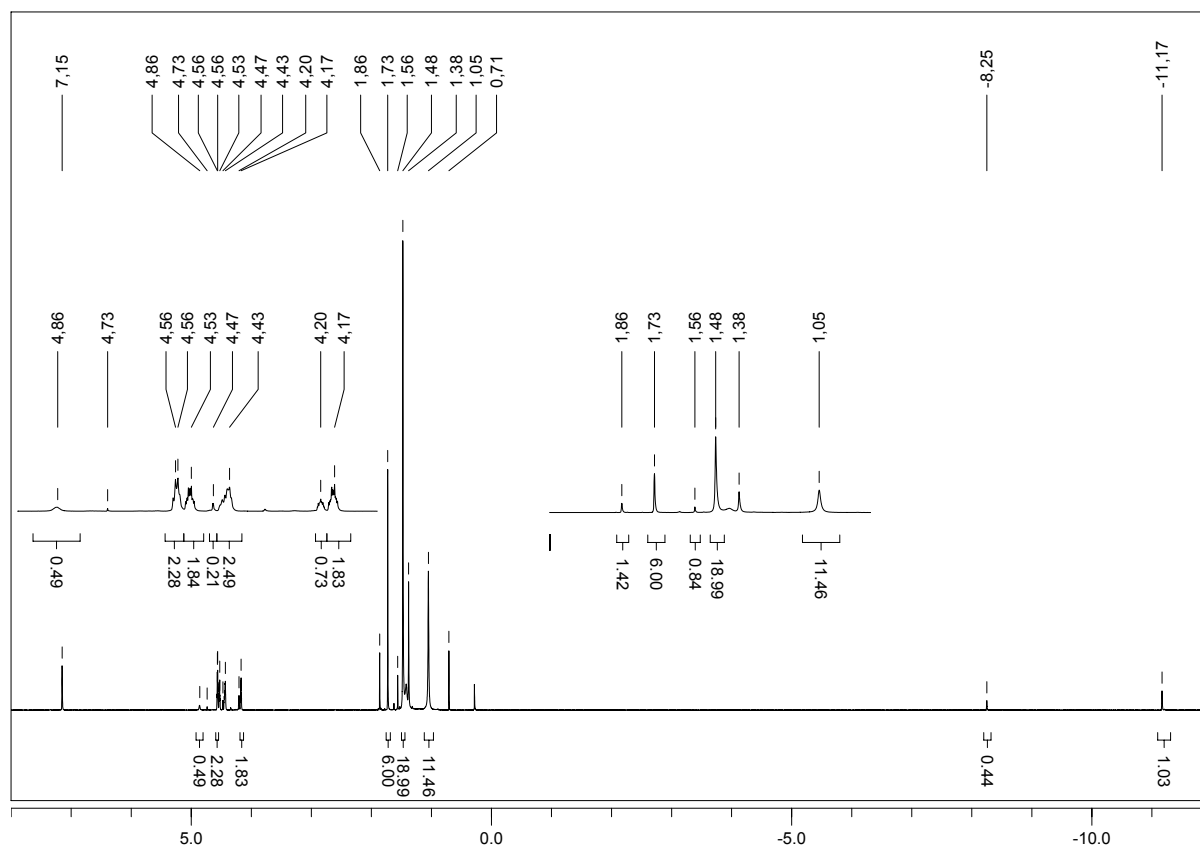
IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}\{\mu\text{-Bi(OtBu)}\}]_2$  II.



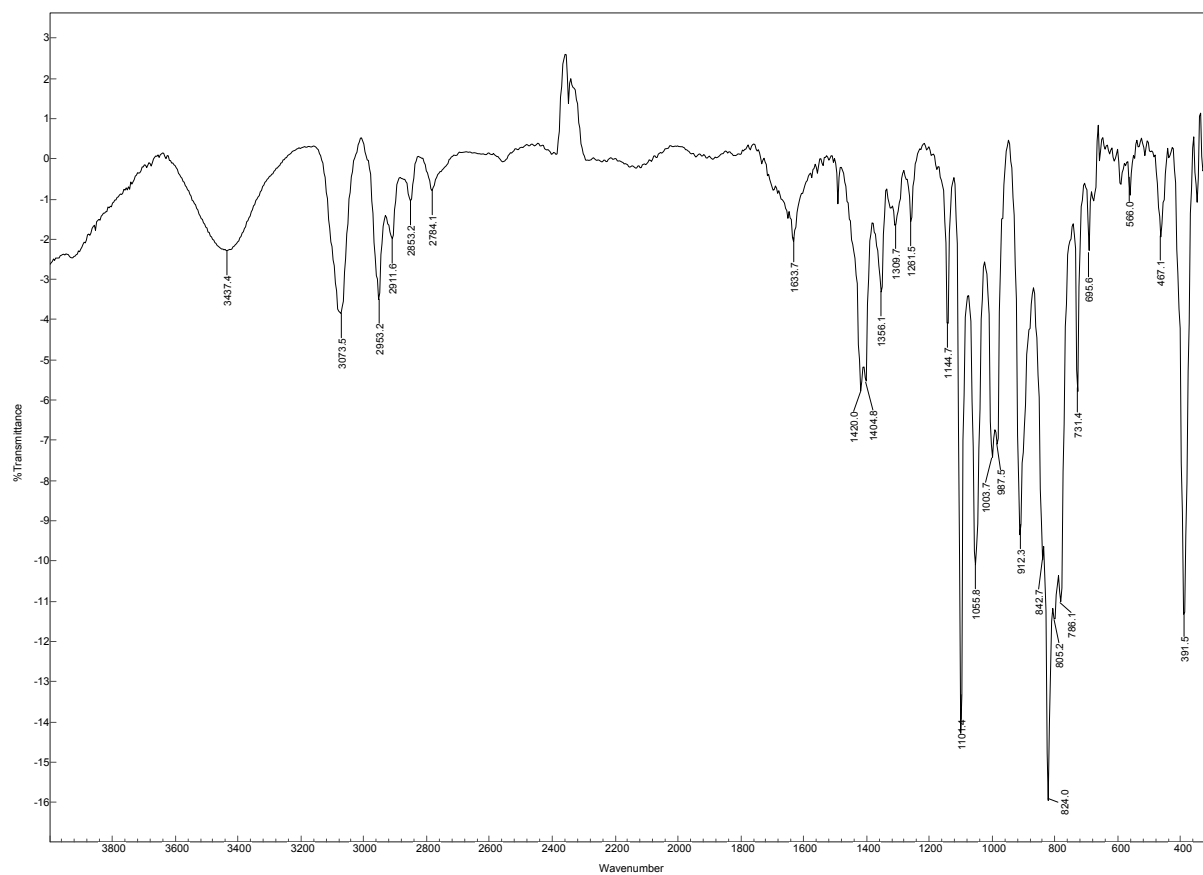
<sup>1</sup>H-NMR Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von  $[(\eta^5\text{-MeCp}_2)\text{Mo}\{\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me}\}\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-MeCp}_2)]$  III.



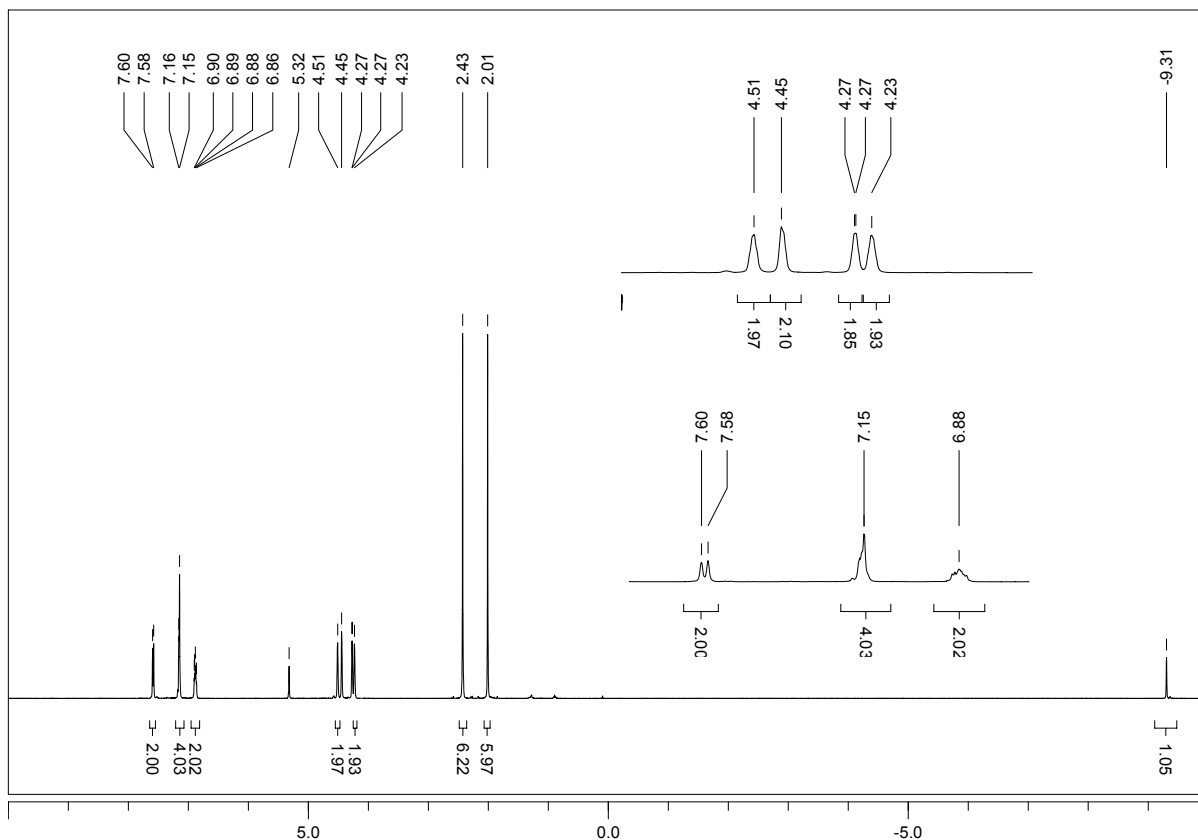
IR-Spektrum (KBr) von  $[(\eta^5\text{-MeCp}_2)\text{Mo}\{\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_2\text{Me}\}\text{Bi}_2\text{Mo}(\eta^5\text{-MeCp}_2)]$  III.



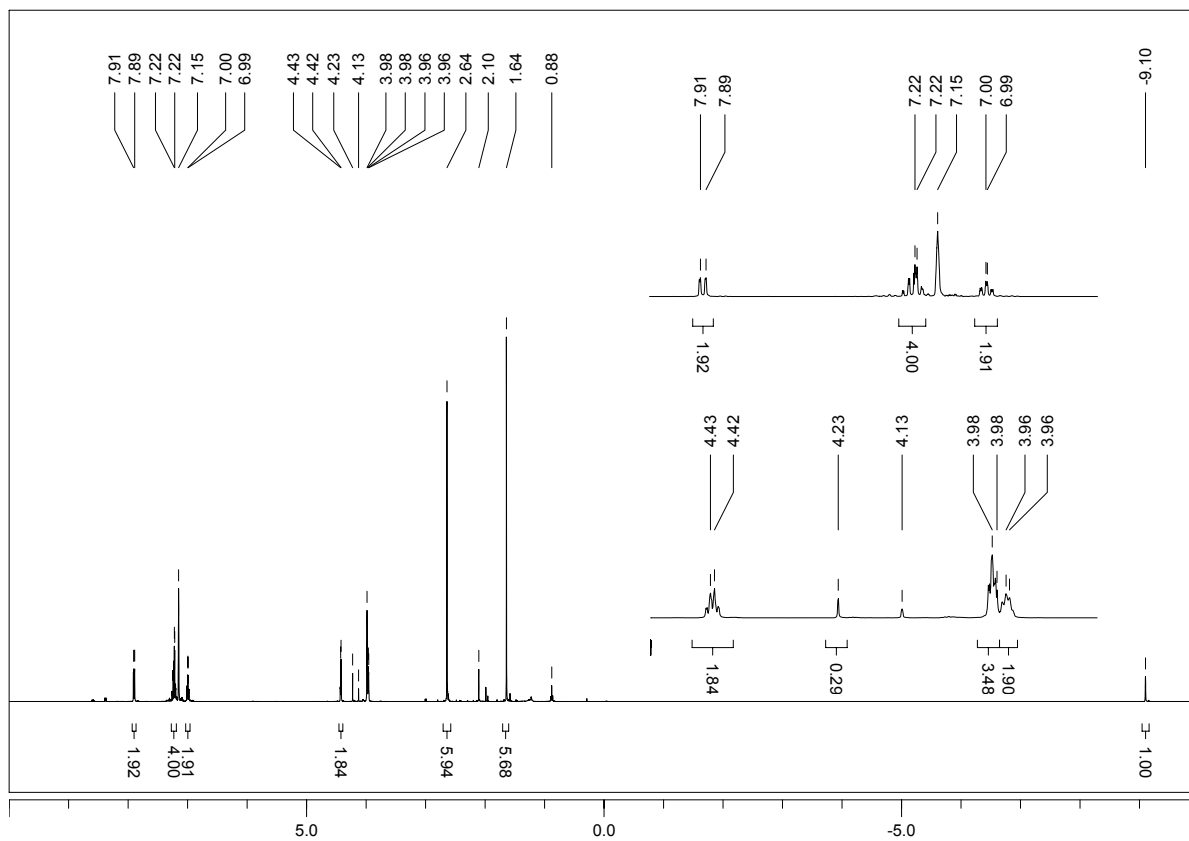
$^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo}(\text{H})\{\text{Bi}(\text{OtBu})_2\}] \text{ v}$  (im Gemisch mit **I** und  $[\text{MeCp}_2\text{MoH}_2]$  **21**).



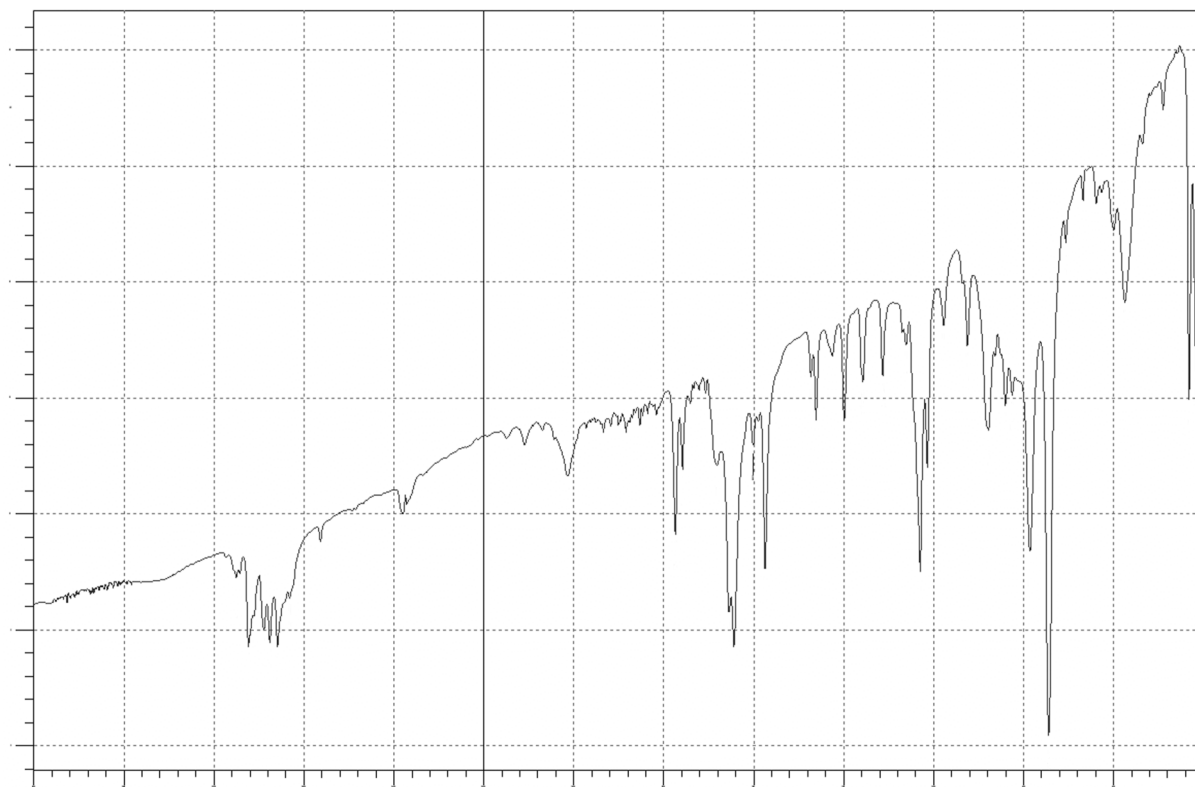
IR-Spektrum (KBr) von  $[(Cp_2Mo\{Bi(OCH(CH_3)CHCH_2)\})_2]$  VII.



$^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)\{Bi(o-Tol)}_2}]$  **viii**.

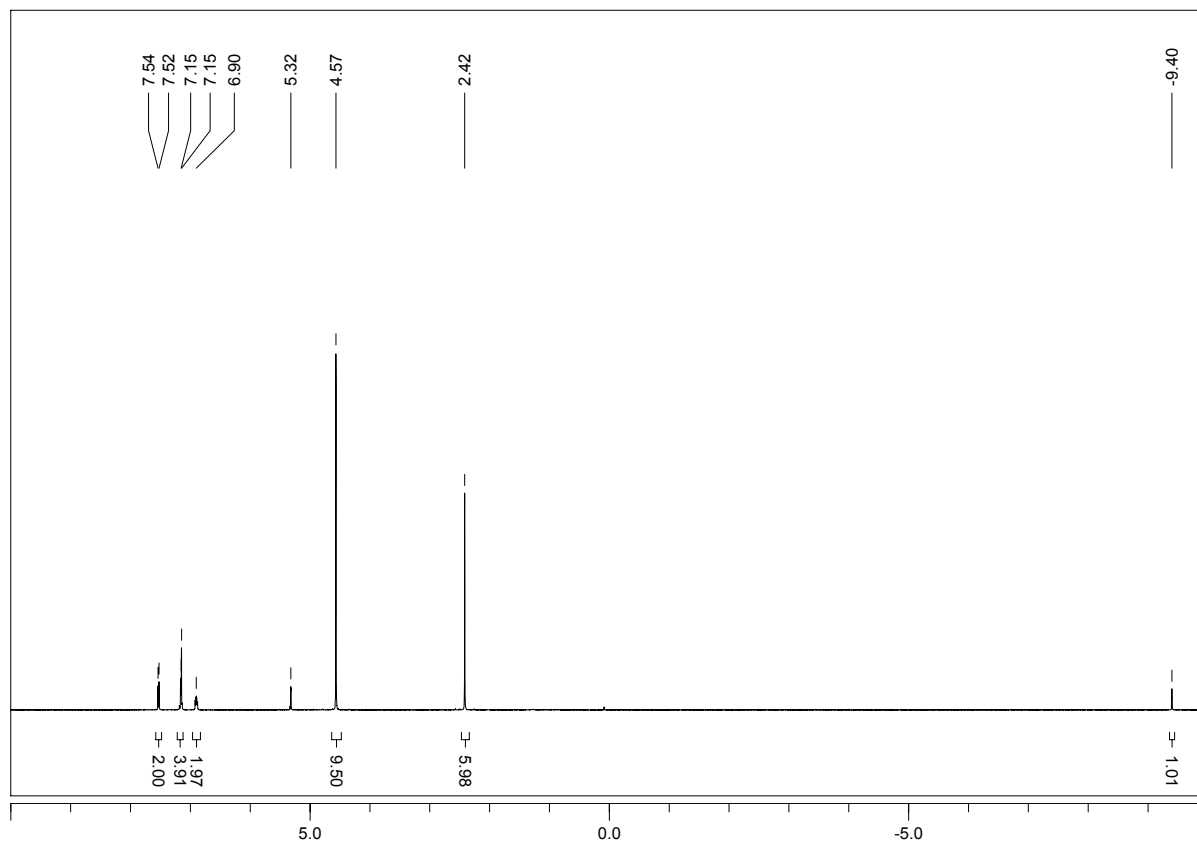


$^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)\{Bi(o-Tol)}_2}]$  **viii**.

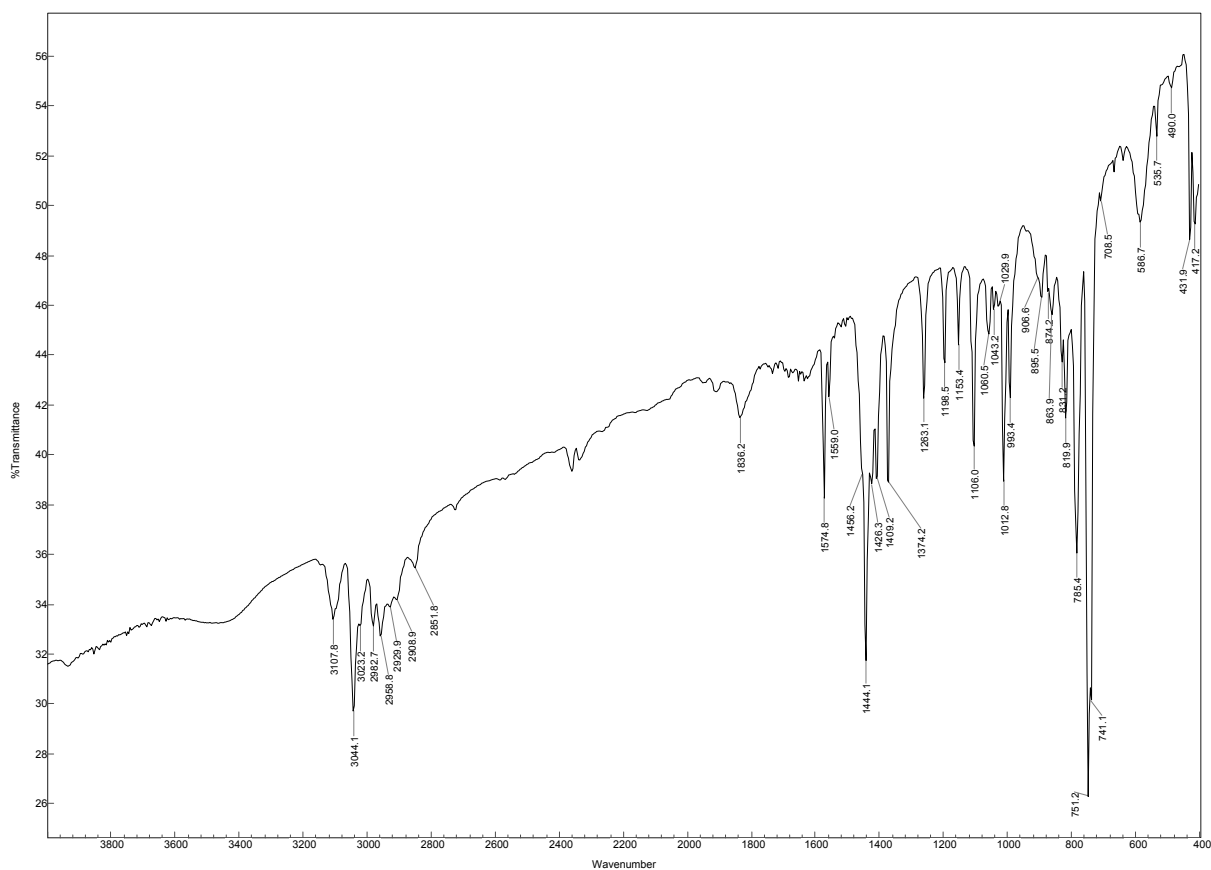


IR-Spektrum(KBr) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)\{Bi(o-Tol)}_2\}]$  VIII.

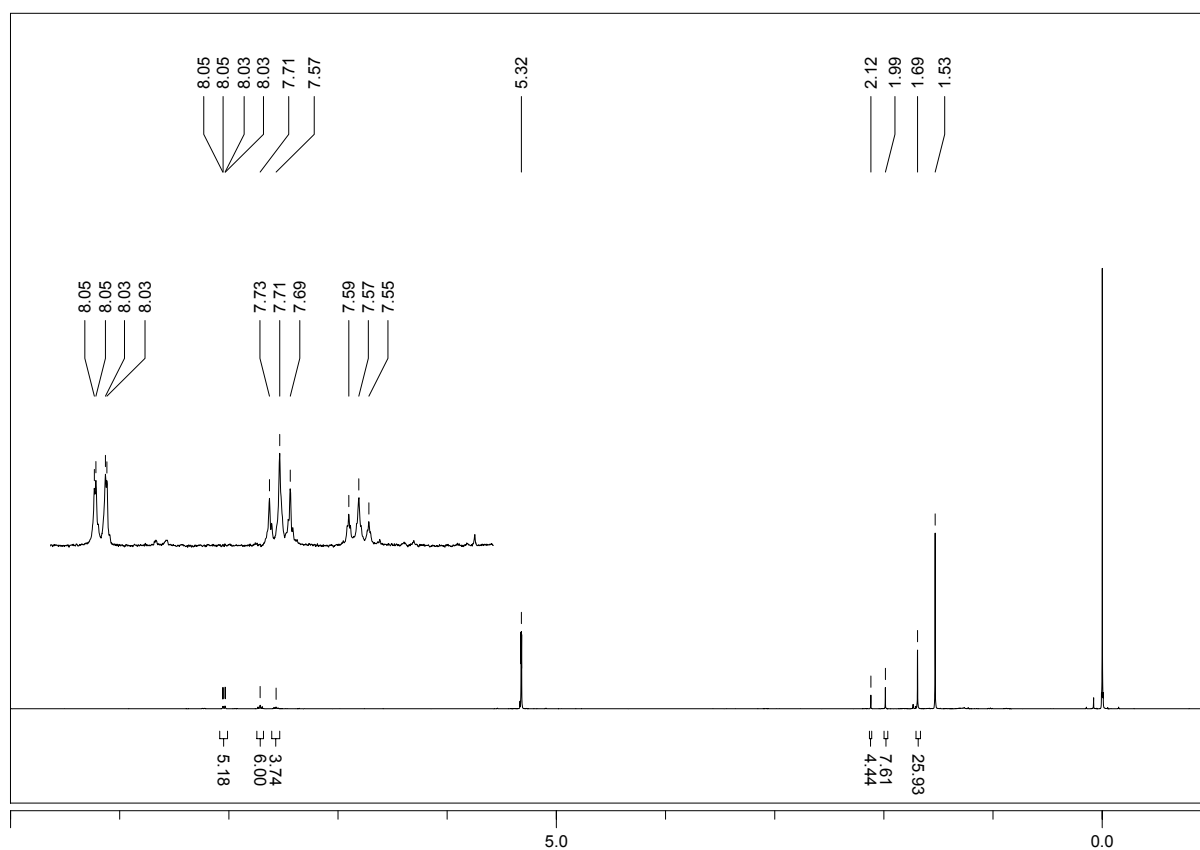




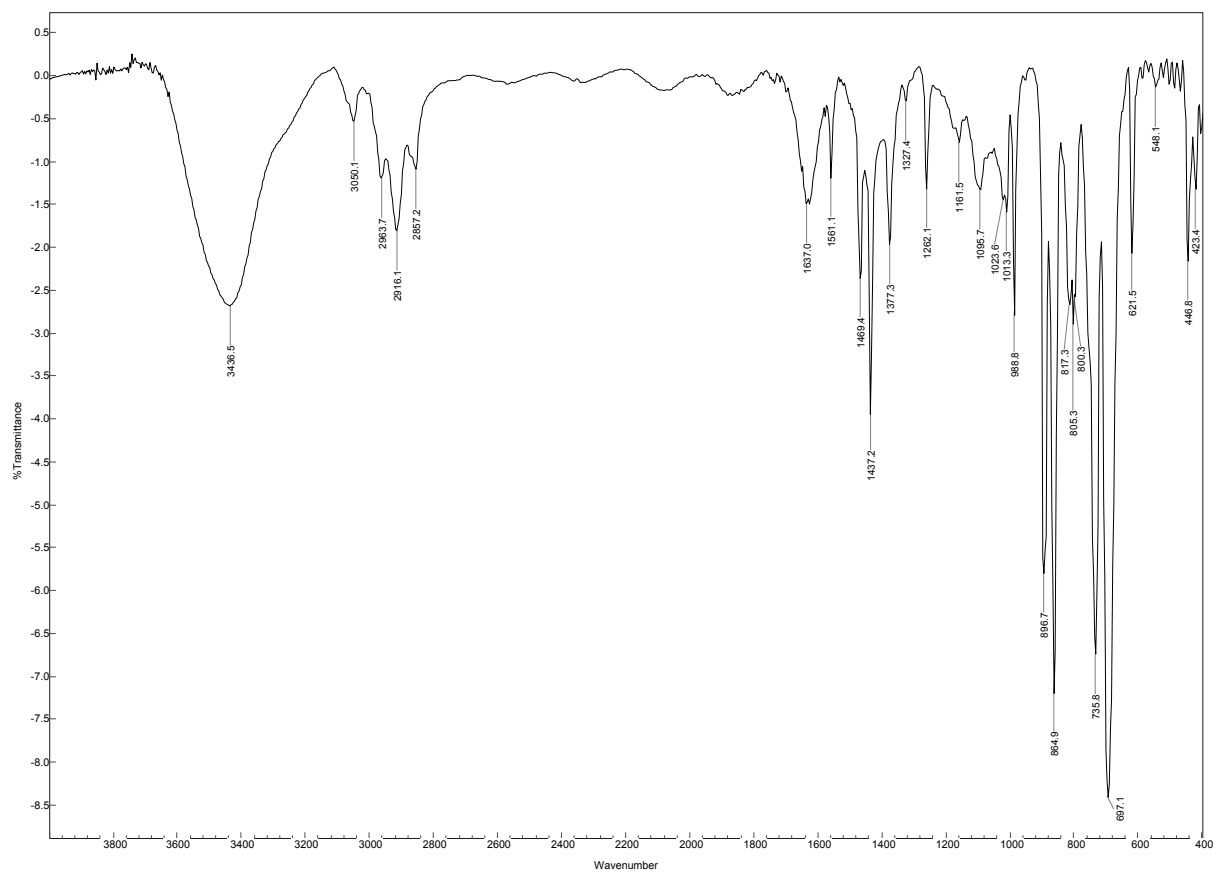
$^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)\{Bi(o-Tol)}_2\}]$  IX.



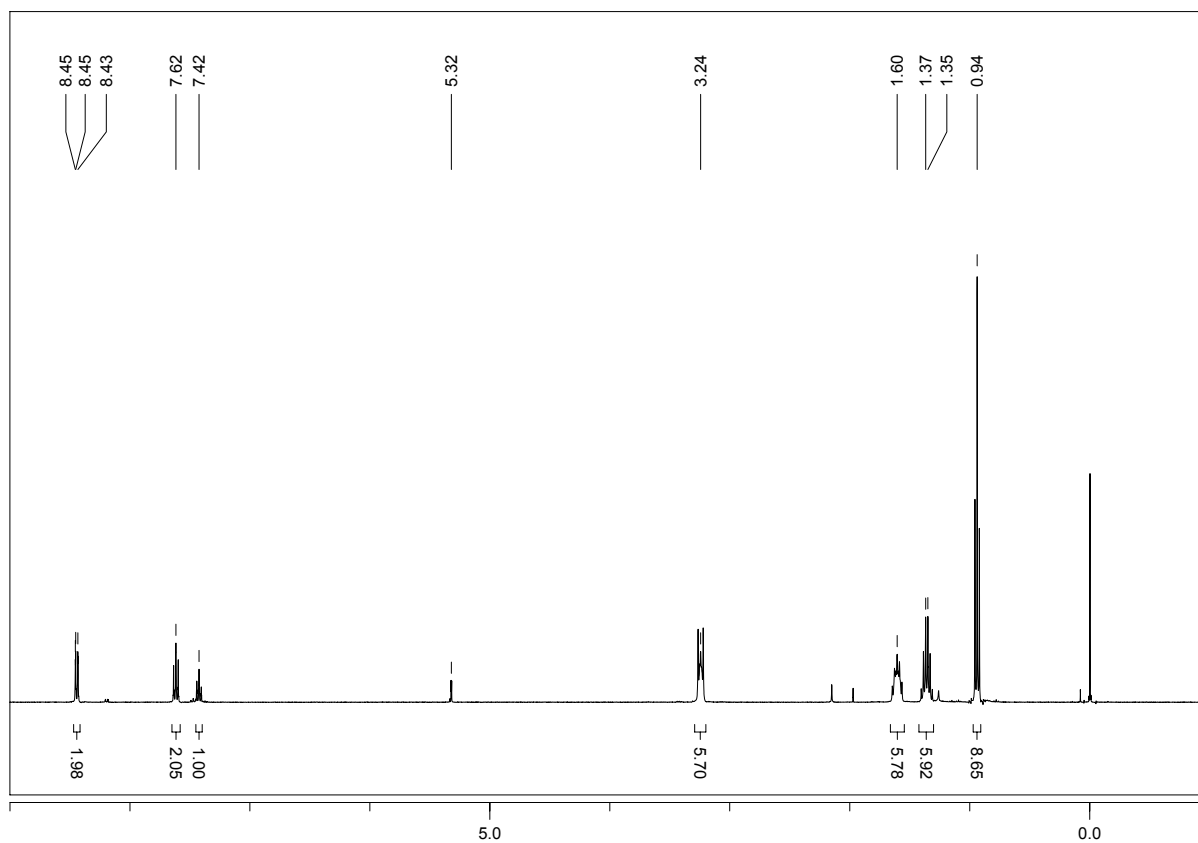
IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{MeCp}_2\text{Mo(H)\{Bi(o-Tol)}_2\}]$  IX.



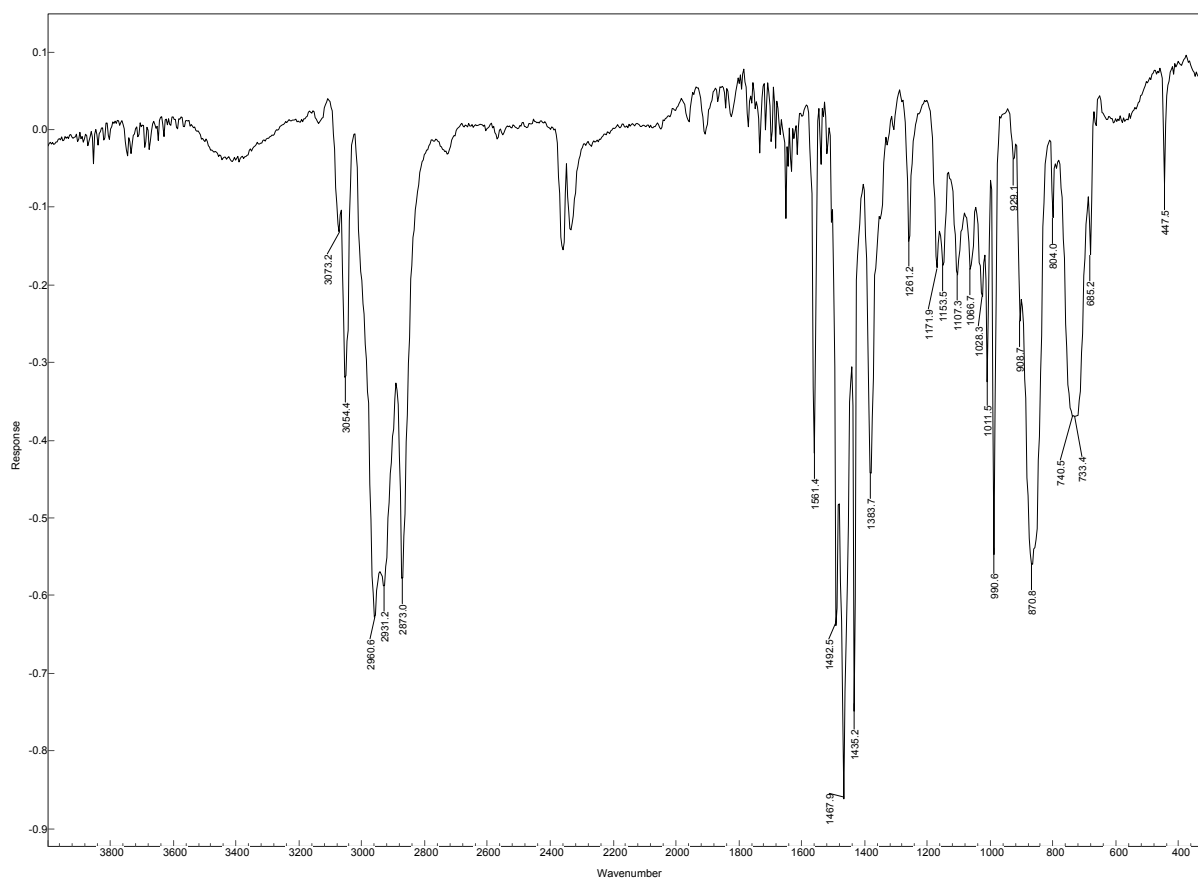
$^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  XI.



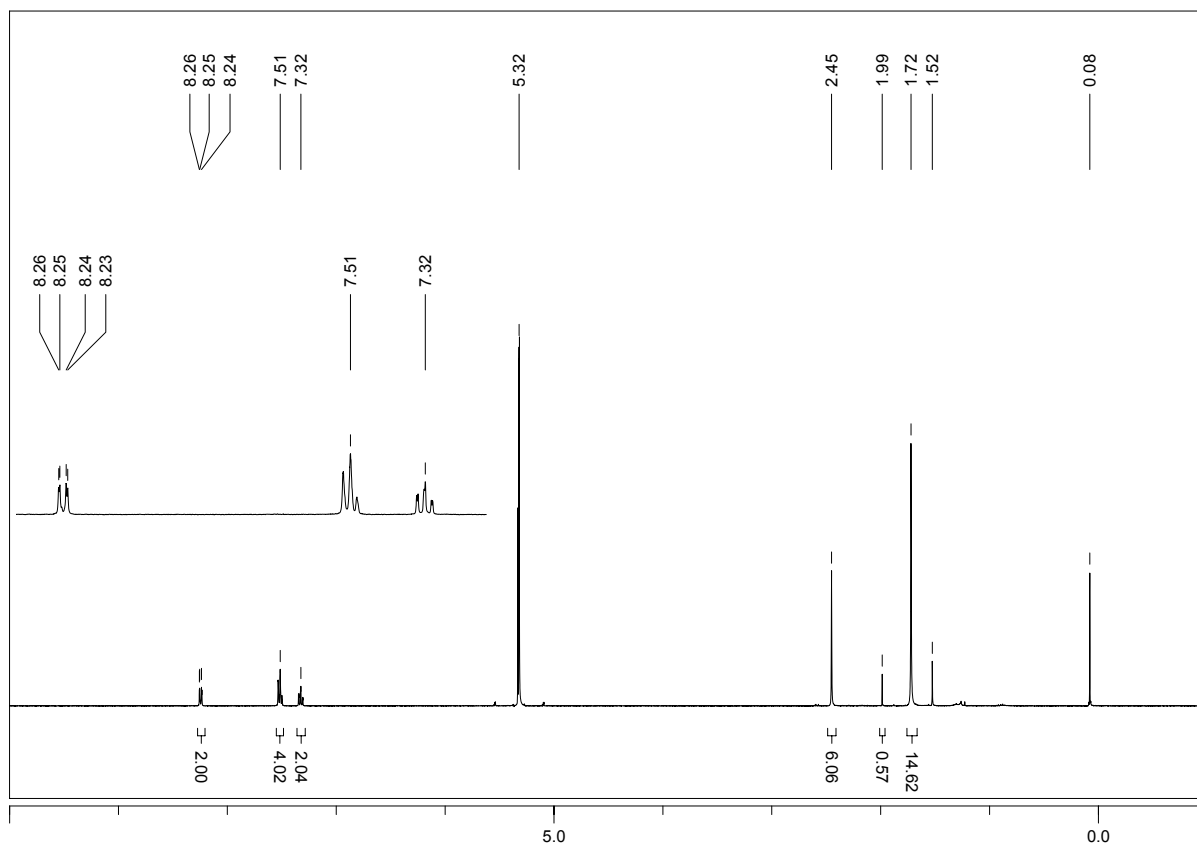
IR-Spektrum (KBr) von  $[\text{Ph}_3\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  XI.



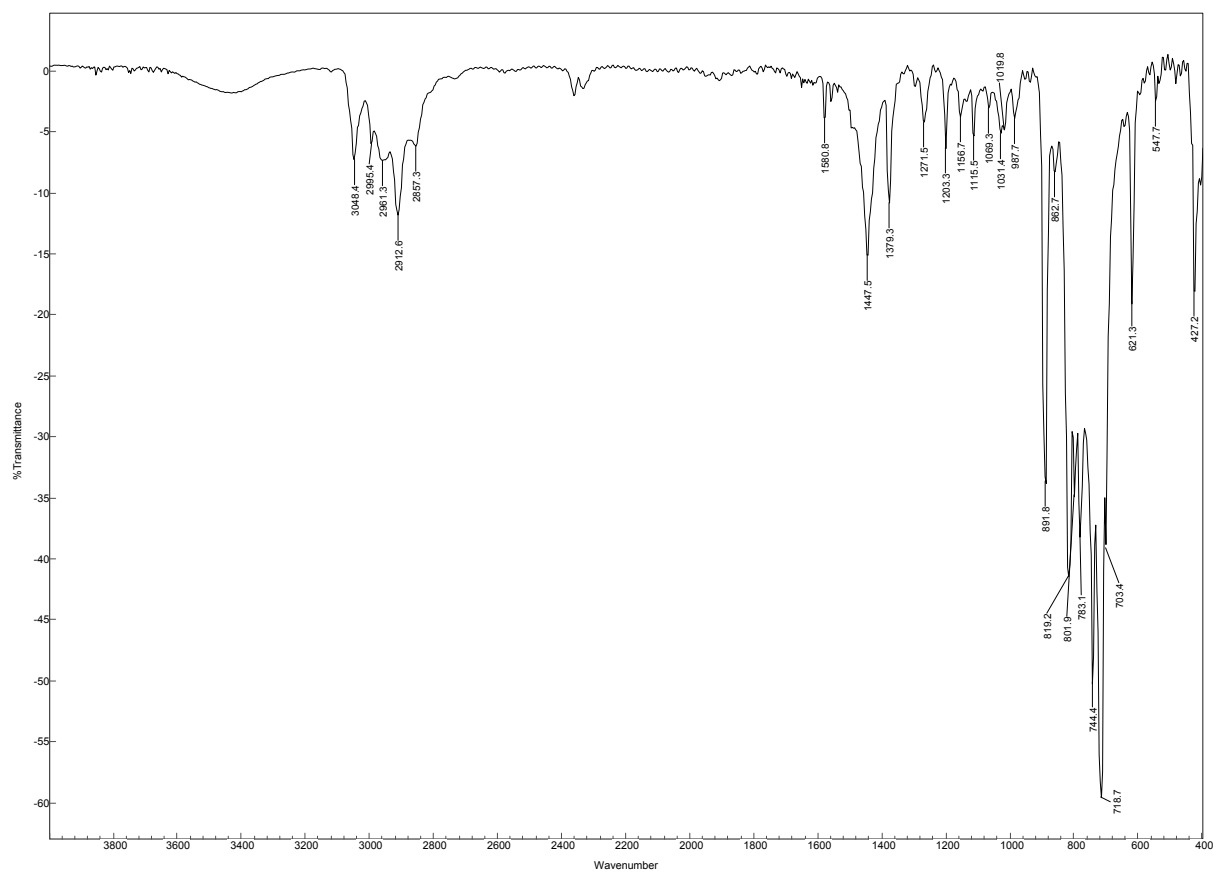
<sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ph<sub>3</sub>Bi(μO-MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **xii**.



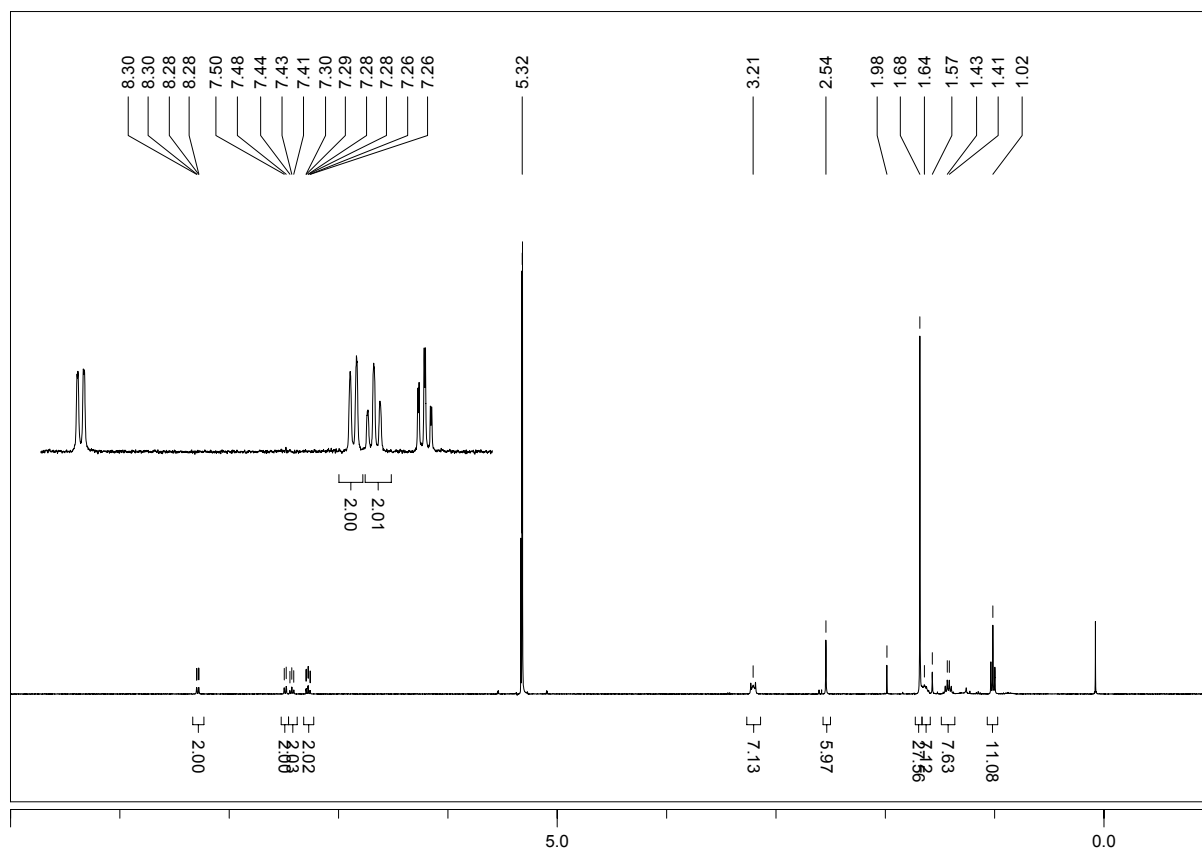
IR-Spektrum (KBr) von (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ph<sub>3</sub>Bi(μO-MoO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **xii**.



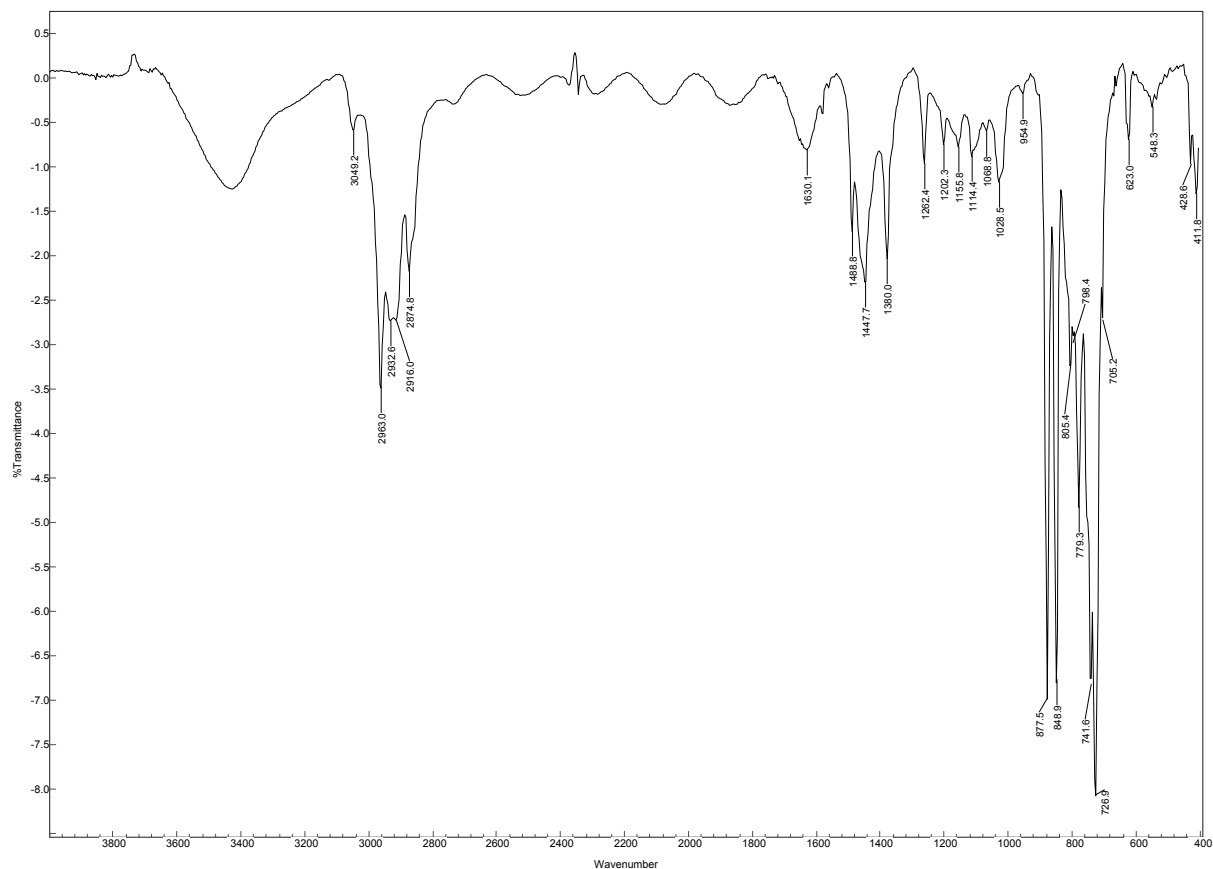
<sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)]<sub>n</sub> **XIII**.



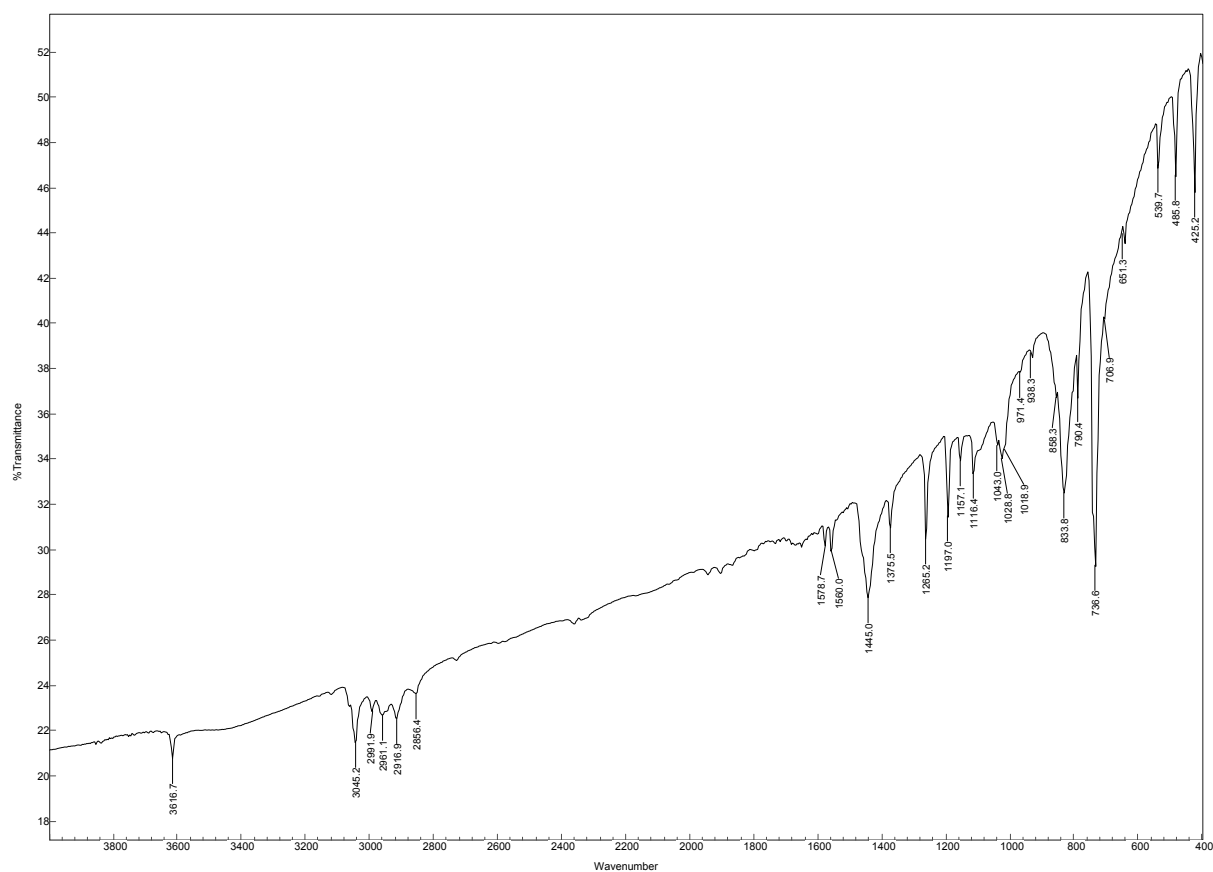
IR-Spektrum (KBr) von [(*o*-Tol)<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)]<sub>n</sub> **XIII**.



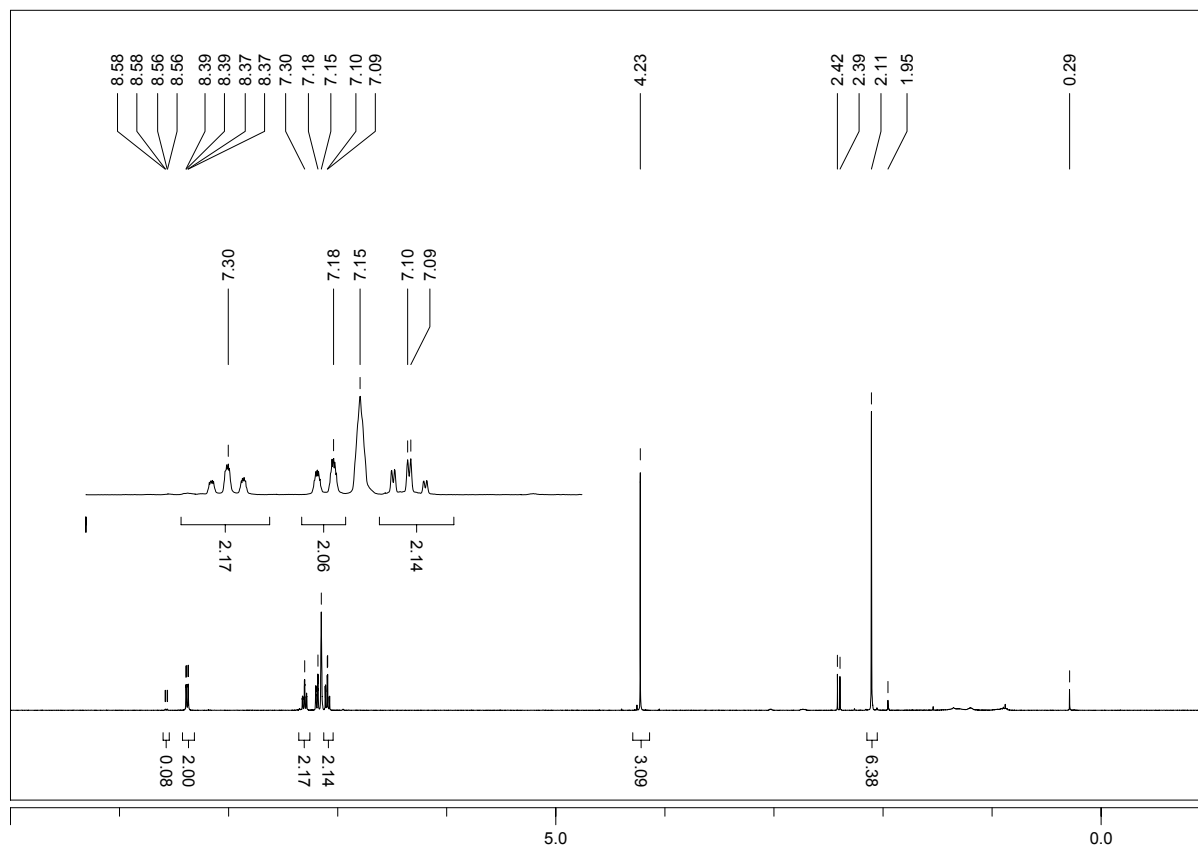
$^1\text{H}$ -NMR Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xiv**.



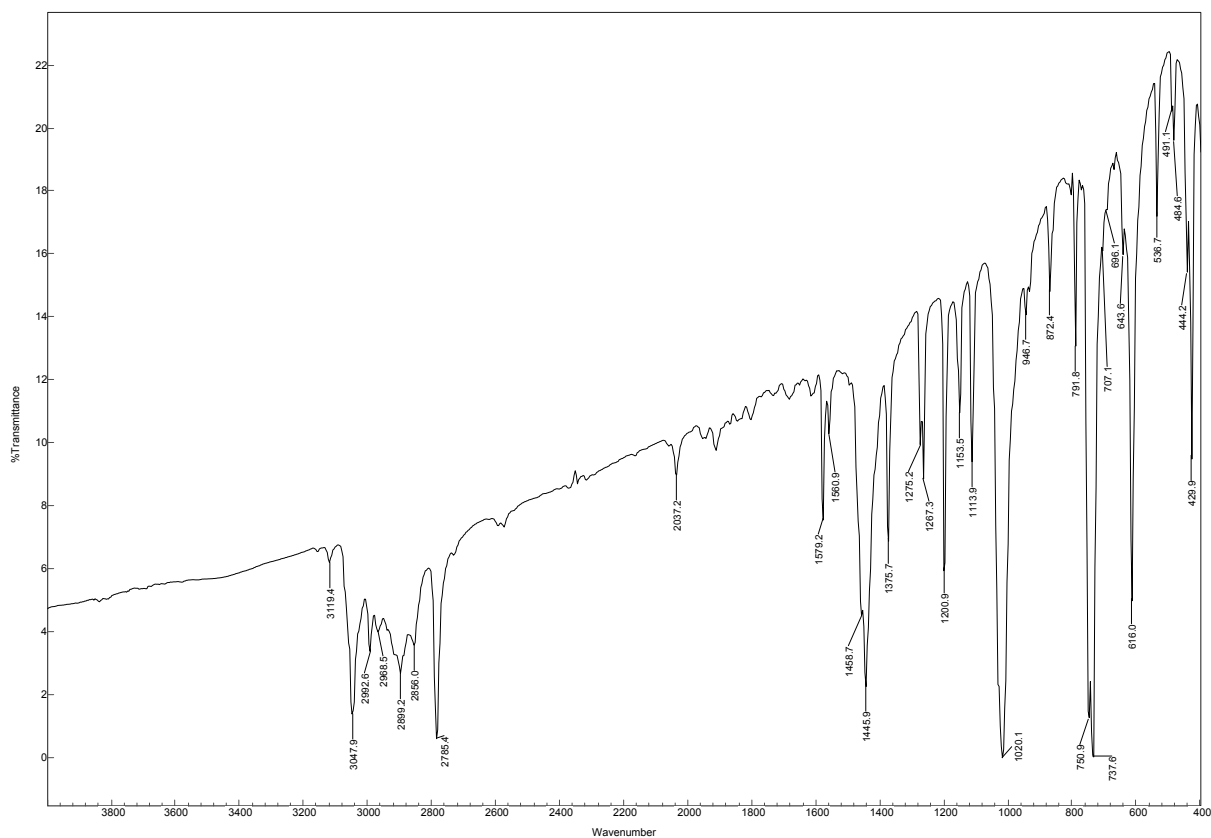
IR-Spektrum (KBr) von  $[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xiv**.



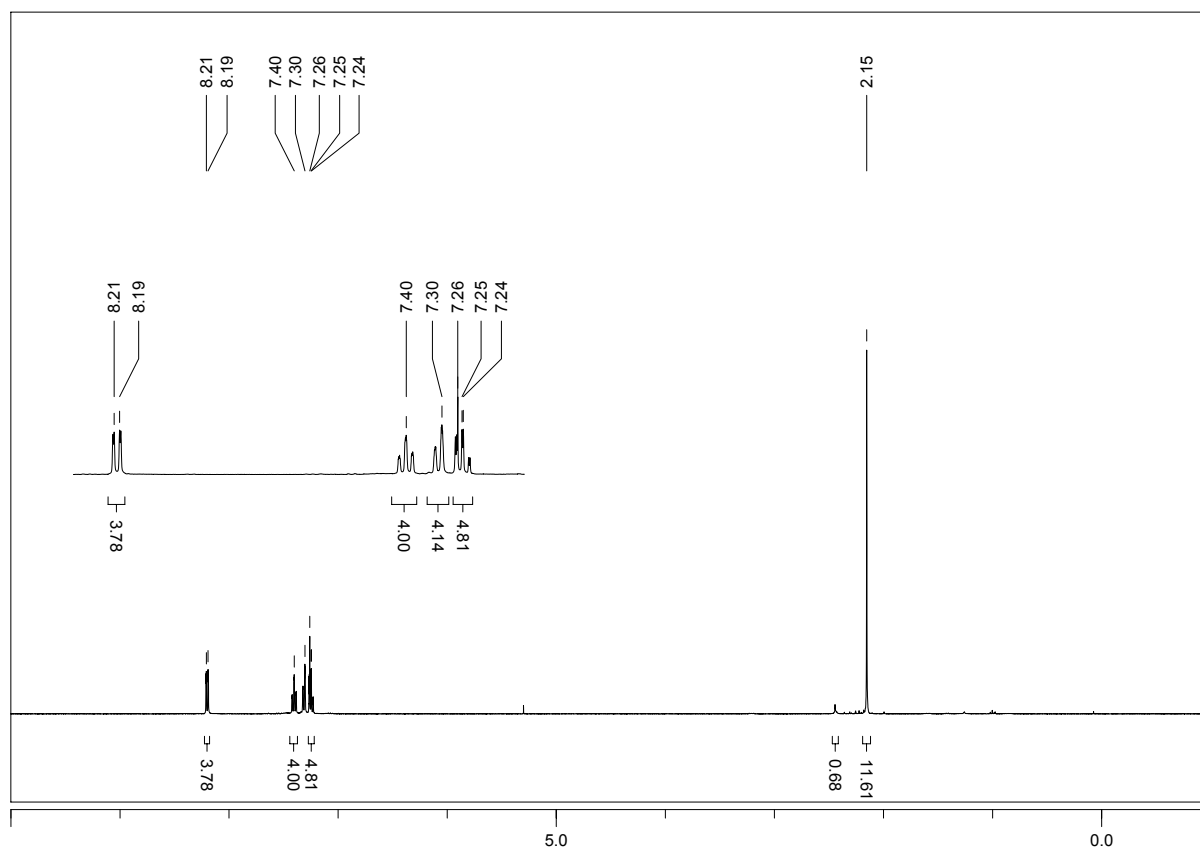
IR-Spektrum (KBr) von  $[(o\text{-Tol})_2\text{BiOH}]_n$  xv.



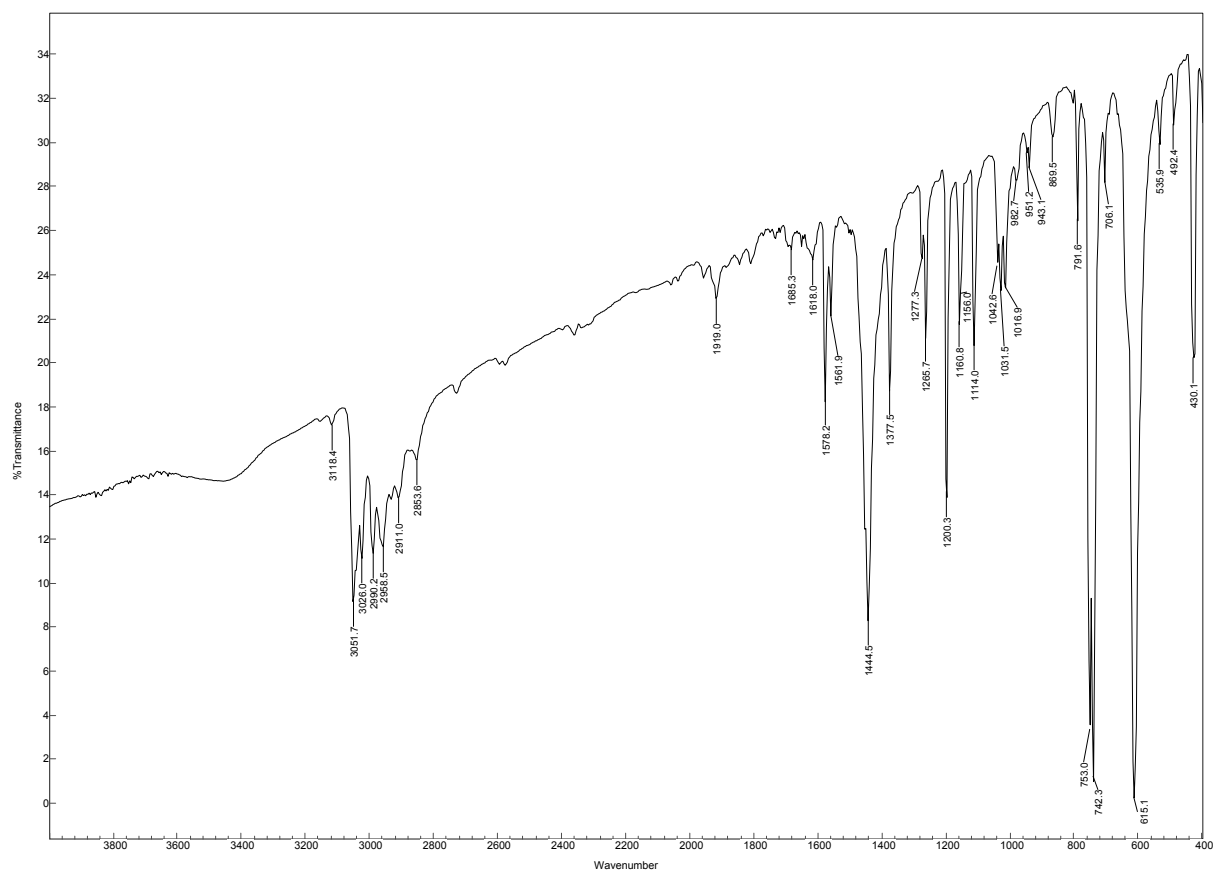
<sup>1</sup>H-NMR Spektrum (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) von [(o-Tol)<sub>2</sub>BiOCH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> **xvi**.



IR-Spektrum (KBr) von [(o-Tol)<sub>2</sub>BiOCH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> **xvi**.

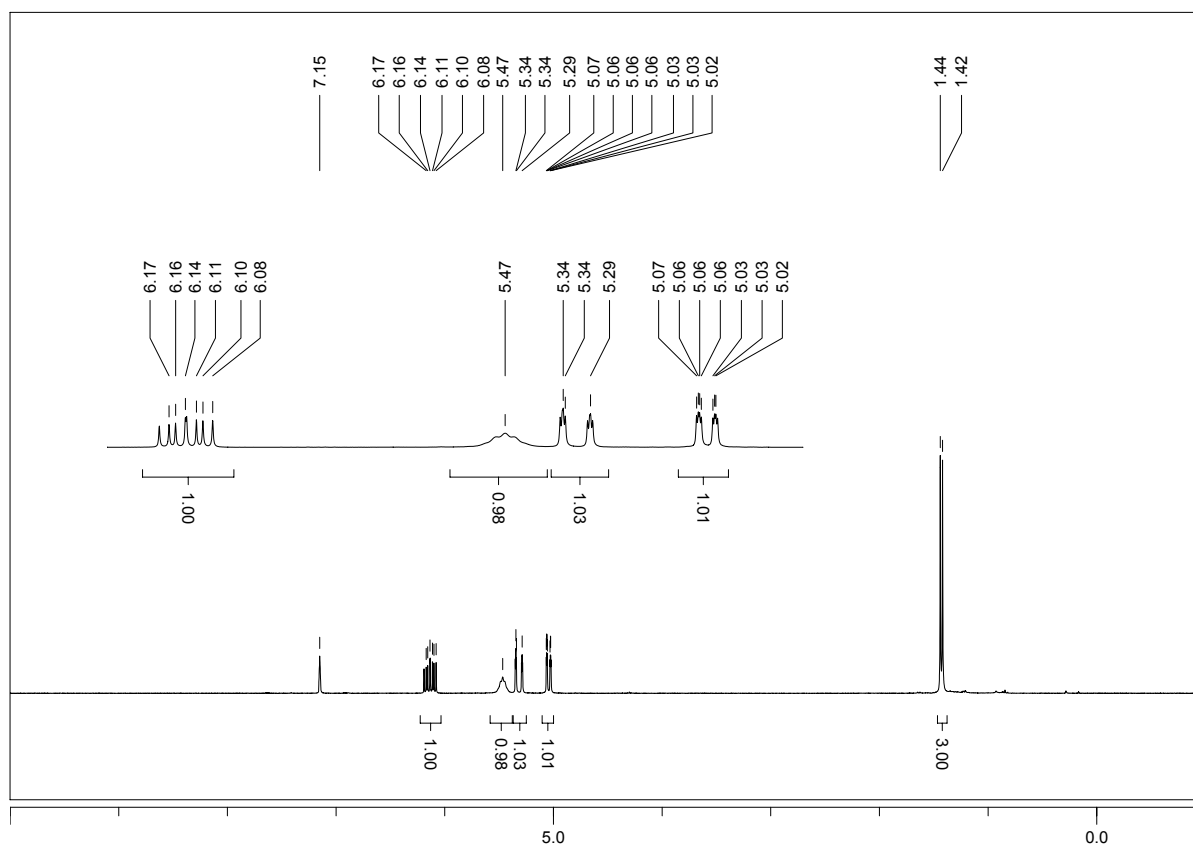


<sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von (o-Tol)<sub>2</sub>BiOBi(o-Tol)<sub>2</sub> **xvii**.

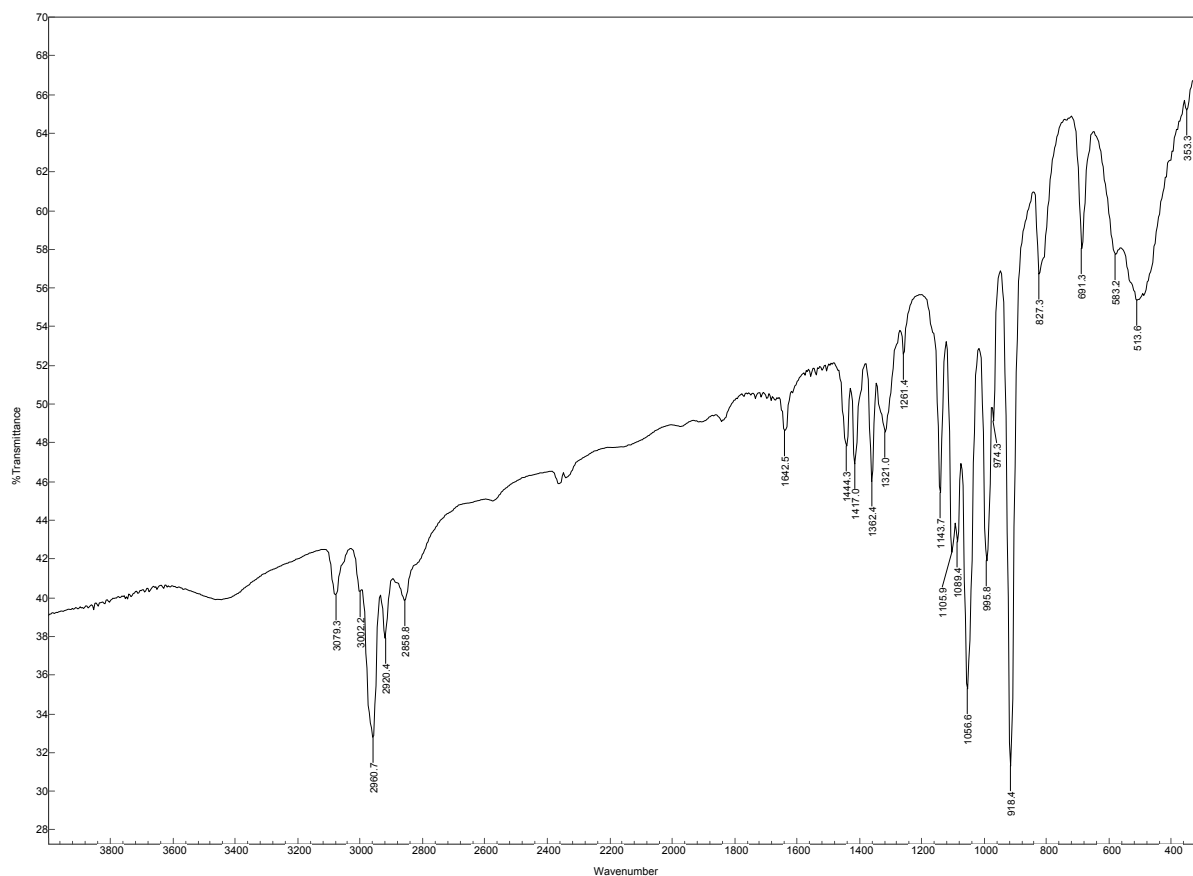


IR-Spektrum (KBr) von (o-Tol)<sub>2</sub>BiOBi(o-Tol)<sub>2</sub> **xvii**.

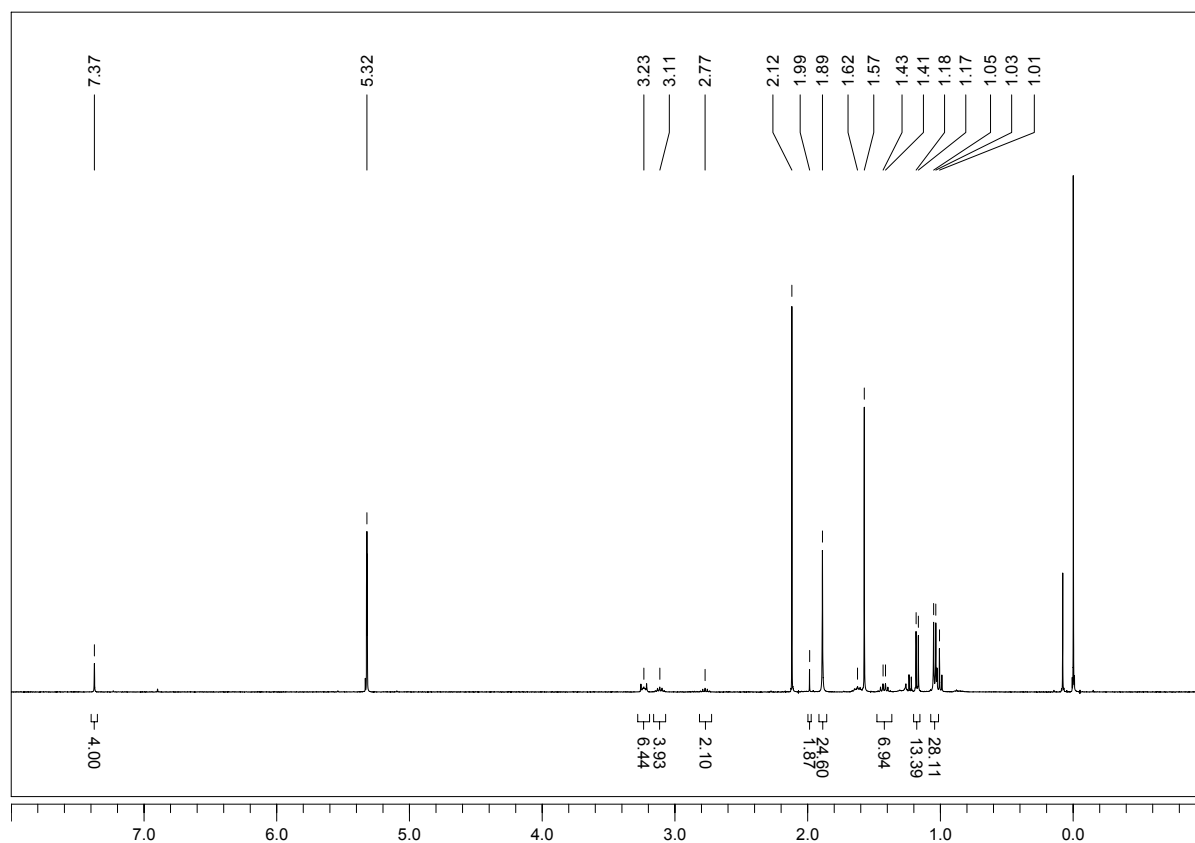




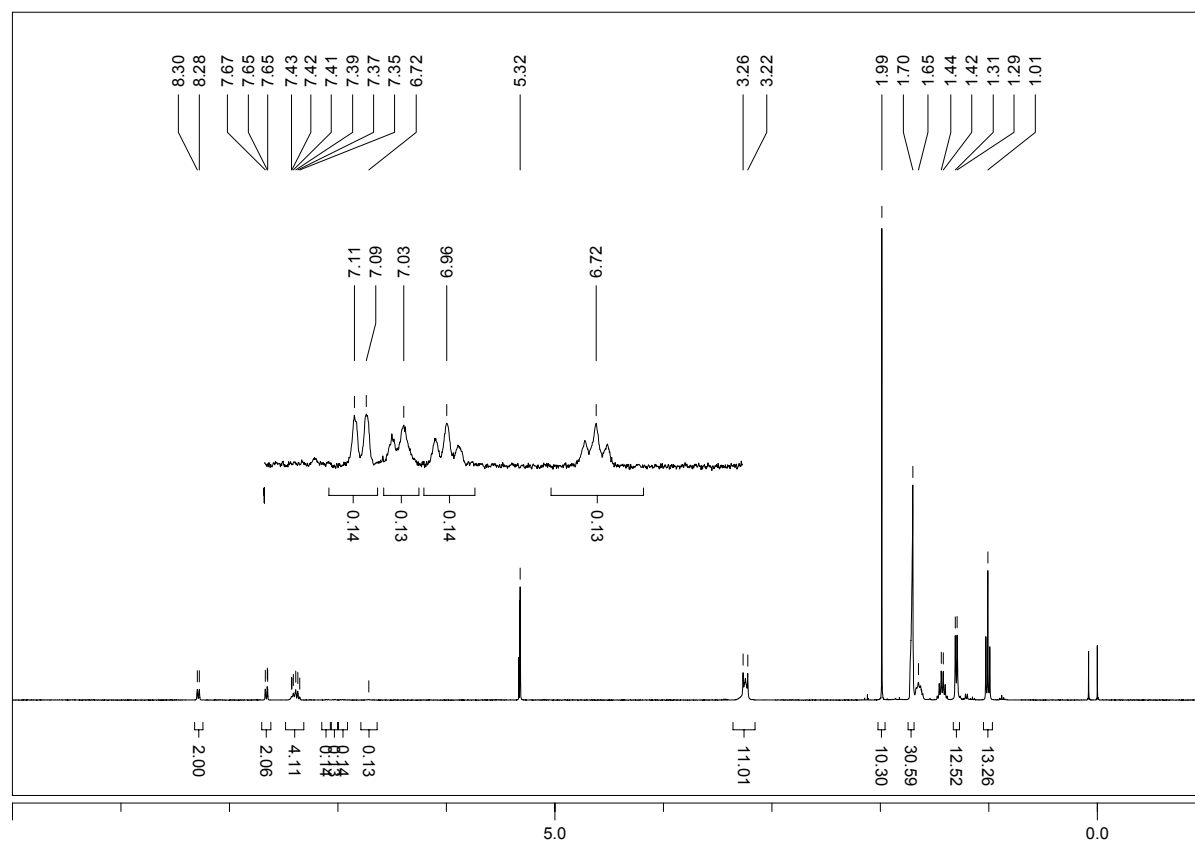
$^1\text{H-NMR}$  Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von  $\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3$  XVIII.



IR-Spektrum (KBr) von  $\text{Bi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2)_3$  XVIII



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von (NBu<sub>4</sub>)[(2,4,6-*i*Pr(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>))<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>] **E5**.



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von (NBu<sub>4</sub>)[(2-*i*Pr(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>2</sub>Bi(μO-MoO<sub>2</sub>Cp\*)<sub>2</sub>]·(2-*i*Pr(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))OH **E7**.

## 8.c DFT-Geometrieoptimierte Struktur von III

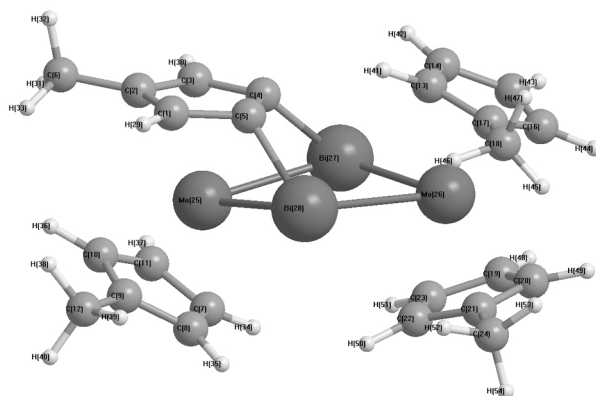


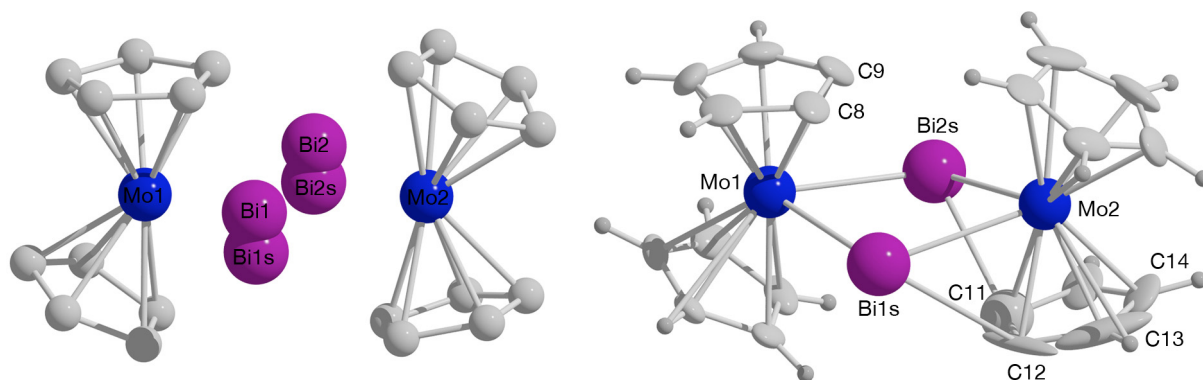
Abbildung 38. Berechnete Molekülstruktur von III (B3LYP / Lan2dz).

Tabelle 5. Vergleich der berechneten und experimentellen Bindungslängen von III.

Parameter <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	$\Delta$ <sup>c</sup>	$\Delta\%$ <sup>d</sup>	Ber. <sup>e</sup>	Parameter <sup>f</sup>
Mo2–Bi2	2.895	0.045	1.55	2.940	Mo25–Bi27
Mo2–Bi1	2.890	0.055	1.90	2.945	Mo25–Bi28
Mo1–Bi2	2.942	0.017	0.58	2.959	Mo26–Bi27
Mo1–Bi1	2.927	0.032	1.09	2.959	Mo26–Bi28
Bi1–C5	2.240	–0.042	–1.88	2.198	Bi28–C5
Bi2–C1	2.260	–0.061	–2.70	2.199	Bi27–C4
Bi1–Bi2	3.558	0.025	0.70	3.583	Bi27–Bi28
C4–C3	1.450	–0.005	–0.34	1.445	C1–C2
C3–C2	1.430	0.014	0.98	1.444	C2–C3
C2–C1	1.480	0.005	0.34	1.485	C3–C4
C1–C5	1.420	0.058	4.08	1.478	C4–C5
C5–C4	1.440	0.035	2.43	1.475	C5–C1
Bi1–Mo1–Bi2	74.65	–0.128	–0.17	74.522	Bi28–Mo26–Bi27
Bi1–Mo2–Bi2	75.90	–0.886	–1.17	75.014	Bi28–Mo25–Bi27
Mo1–Bi1–Mo2	103.57	0.609	0.59	104.179	Mo26–Bi28–Mo25
Mo1–Bi2–Mo2	103.06	1.236	1.20	104.296	Mo26–Bi27–Mo25
Mo2–Bi1–C5	50.30	–0.164	–0.33	50.136	Mo25–Bi28–C5
Mo2–C5–Bi1	80.10	–	–	–	Mo25–C5–Bi28
Bi1–C5–C1	118.40	0.28	0.24	118.680	Bi28–C5–C4

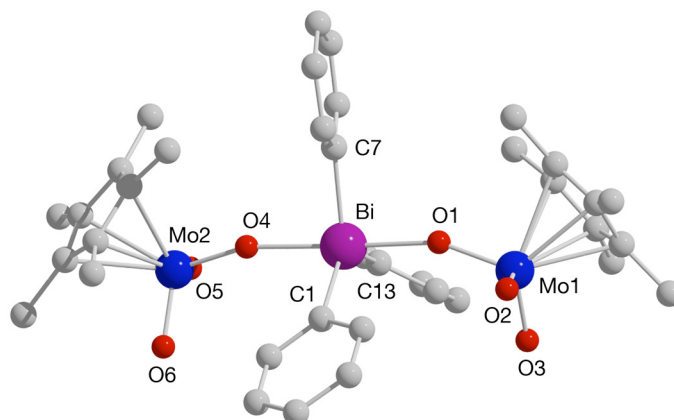
<sup>a</sup> III, vide Abbildung 4, 4.1.3; <sup>b</sup> experimentelle Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von III; <sup>c</sup> Differenz zwischen den experimentellen und theoretischen Daten; <sup>d</sup> prozentuale Abweichung relativ zu den experimentellen Daten; <sup>e</sup> berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von III; <sup>f</sup> vide supra (Abbildung 38).

## 8.D Splitlagenstruktur von **vi**



**Abbildung 39.** Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **vi** mit aufgespaltenen Bi-Atomlagen (links) und Molekülstruktur der weniger stark besetzten Splitlage von **vi** ( $\text{Bi} : \text{Bi}(s) = 0,863:0,137$ ). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1–Bi1s 2.875(4), Mo1–Bi2s 2.862(5), Mo2–Bi1s 2.927(4), Mo2–Bi2s 2.950(5), Bi1s–C12 2.71(2), Bi1s–C8 2.74(2), Bi2s–C11 2.78(2), Bi2s–C9 2.68(2), Bi1s–Bi2s 3.490(6), die C–C Bindungen im  $\sigma$ -gebundenen Cp-Ring (C11–C15) betragen alle 1.387 Å; Bi1s–Mo1–Bi2s 74.9(2), Mo2–Bi1s–Mo1 104.5(2), Mo2–Bi2s–Mo1 104.2(2), Mo2–C12–Bi1s 71.4(4), Bi1s–C12–C11 88.8(8).

## 8.E Polymorphe Molekülstruktur von **xI**



**Abbildung 40.** Molekülstruktur von **xI**. Wasserstoffatome und ein kokristallisiertes Molekül (NBu<sub>4</sub>)OTf wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Bi–O1 2.210(7), Bi–O4 2.196(8), Bi–C1 2.21(2), Bi–C7 2.19(2), Bi–C13 2.19(2), Mo1–O1 1.834(8), Mo1–O2 1.77(2), Mo1–O3 1.727(9), Mo2–O4 1.827(8), Mo2–O5 1.762(9), Mo2–O6 1.74(2); O1–Bi–O4 177.8(4), C1–Bi–C13 125.2(4), C1–Bi–C13 113.2(4), C13–Bi–C7 121.6(4), C1–Bi–O1 91.2(4), C13–Bi–O1 90.4(4), C7–Bi–O1 89.4(4), C1–Bi–O4 90.4(4), C7–Bi–O4 88.5(4), C13–Bi–O4 89.9(4), Mo1–O1–Bi 162.3(5), Mo2–O4–Bi 158.4(5), O3–Mo1–O2 106.2(5), O3–Mo1–O1 105.6(4), O2–Mo1–O1 106.2(4), O6–Mo2–O5 106.4(5), O6–Mo2–O4 106.4(4), O5–Mo2–O4 105.8(4).

## 8.F DFT-Geometrieoptimierte Struktur von XII

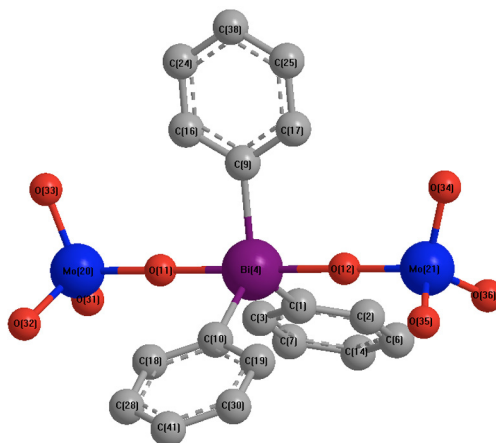


Abbildung 41. Berechnete Molekülstruktur von XII (B3LYP/Lanl2dz).

Tabelle 6. Vergleich der strukturellen Parameter der experimentellen und berechneten Struktur von XII.

Parameter <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	$\Delta$ <sup>c</sup>	$\Delta\%$ <sup>d</sup>	Ber. <sup>e</sup>	Parameter <sup>f</sup>
Bi1–O1	2.169	0.062	2.86	2.11	Bi4–O12
Bi–C1	2.222	0.015	0.68	2.21	Bi4–C9
Bi–C7	2.219	0.013	0.59	2.21	Bi4–C10
Mo–O1	1.839	–0.057	–3.10	1.90	Mo21–O12
Mo–O2	1.734	–0.044	–2.54	1.78	Mo21–O34
Mo–O3	1.739	–0.039	–2.24	1.78	Mo21–O35
Mo–O4	1.730	–0.047	–2.72	1.78	Mo21–O36
O1–Bi–O1'	179.7	–0.159	–0.09	179.86	O12–Bi4–O11
Mo–O1–Bi	173.6	–6.109	–3.52	179.71	Mo21–O12–Bi4
O1–Mo–O2	110.2	1.645	1.49	108.55	O12–Mo21–O34
O1–Mo–O3	109.7	1.089	0.99	108.61	O12–Mo21–O35
O1–Mo–O4	109.7	1.081	0.99	108.62	O12–Mo21–O36
O2–Mo–O3	108.7	–1.627	–1.50	110.33	O34–Mo21–O35
O2–Mo–O4	108.9	–1.432	–1.31	110.33	O34–Mo21–O36
O3–Mo–O4	109.7	–0.641	–0.58	110.34	O35–Mo21–O36
C1–Bi–C1'	115.2	–4.848	–4.21	120.05	C9–Bi4–C1
C1–Bi–C7	122.4	2.491	2.04	119.91	C9–Bi4–C10
C1–Bi–O1	89.2	–0.752	–0.84	89.95	C9–Bi4–O12
C1–Bi–O1'	90.6	0.626	0.69	89.97	C9–Bi4–O11
C7–Bi–O1	90.16	0.103	0.11	90.06	C10–Bi4–O12

<sup>a</sup> XII, vide Abbildung 20, 4.2.2; <sup>b</sup> experimentelle Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von XII; <sup>c</sup> Differenz zwischen den experimentellen und theoretischen Daten; <sup>d</sup> prozentuale Abweichung relativ zu den experimentellen Daten; <sup>e</sup> berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von XII; <sup>f</sup> vide Abbildung 41.

## 8.c Molekülstruktur von **xiv'**

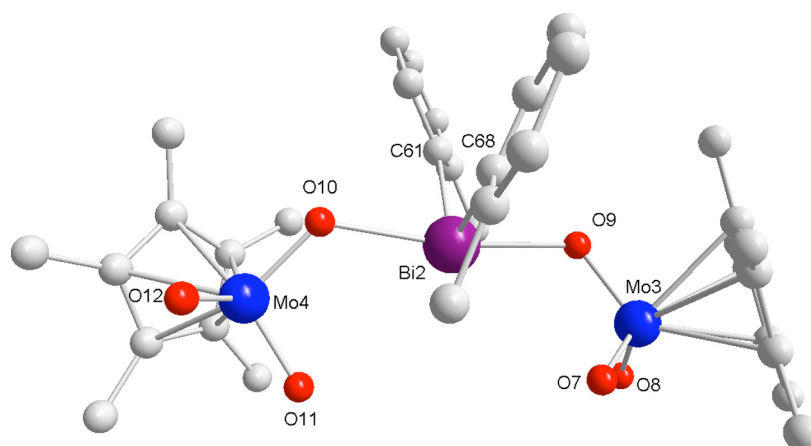


Abbildung 42. Kristallstruktur des zweiten Moleküls  $(\text{NBu}_4)[(o\text{-Tol})_2\text{Bi}(\mu\text{O-MoO}_2\text{Cp}^*)_2]$  **xiv'**, welches in der Elementarzelle unabhängig neben dem in 4.2.6 diskutierten Molekül vorliegt. Für Strukturparameter *vide* 8.H, Tabelle 8.

## 8.H DFT-Geometrieoptimierte Struktur von **xiv**

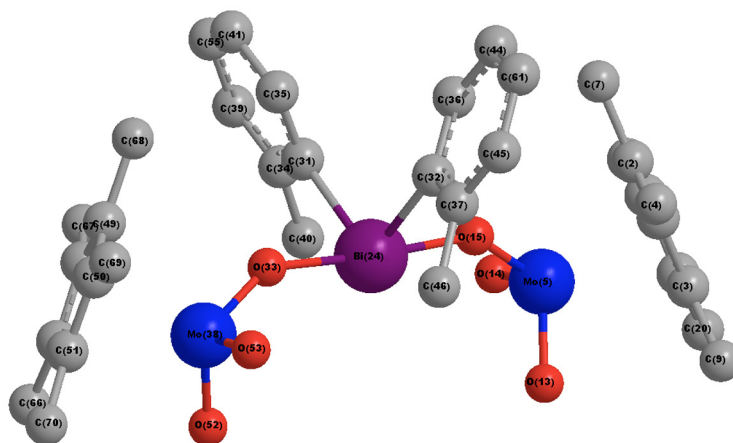


Abbildung 43. Berechnete Molekülstruktur von **xiv** (BP3LYP/Lanl2dz). Als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierung wurde die Kristallstruktur von **xiv'** verwendet (*vide* 8.G).



Tabelle 7. Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Molekülstruktur von **xiv** (Molekül 1 – **xiv**).

Parameter <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	$\Delta^c$	$\Delta\%^d$	Ber. <sup>e</sup>	Parameter <sup>f</sup>
Bi1–O3	2.331	0.027	1.16	2.304	Bi24–O33
Bi1–O4	2.367	0.063	2.66	2.304	Bi24–O15
Bi1–C18	2.266	0.006	0.26	2.260	Bi24–C31
Bi1–C11	2.252	–0.008	–0.36	2.260	Bi24–C32
Mo2–O4	1.765	–0.069	–3.91	1.834	Mo5–O15
Mo2–O5	1.733	–0.035	–2.02	1.768	Mo5–O14
Mo2–O6	1.731	–0.033	–1.91	1.764	Mo5–O13
Mo1–O3	1.800	–0.034	–1.89	1.834	Mo38–O33
Mo1–O1	1.714	–0.05	–2.92	1.764	Mo38–O52
Mo1–O2	1.713	–0.055	–3.21	1.768	Mo38–O53
O4–Bi1–C18	83.7	–6.0	–7.19	89.7	O15–Bi24–C31
O4–Bi1–O11	89.5	1.7	1.88	87.8	O15–Bi24–C32
C11–Bi1–C18	98.9	3.2	3.20	95.7	C32–Bi–C31
Mo2–O4–Bi1	129.2	–16.7	–12.90	145.9	Mo5–O15–Bi24
Mo1–O3–Bi1	123.6	–22.3	–18.04	145.9	Mo38–O33–Bi24
C11–Bi1–O3	88.2	–1.5	–1.75	89.7	C32–Bi24–O33
C18–Bi1–O3	87.9	0.1	0.11	87.8	C31–Bi24–O33
O5–Mo2–O6	107.7	1.2	1.12	106.5	O14–Mo5–O13
O5–Mo2–O4	104.8	–1.0	–0.95	103.5	O14–Mo5–O15
O6–Mo2–O4	105.6	–0.6	–0.52	106.2	O13–Mo5–O15
O1–Mo1–O2	104.8	–1.7	–1.62	106.5	O52–Mo38–O53
O1–Mo1–O3	108.0	1.9	1.72	106.1	O52–Mo38–O33
O2–Mo1–O3	104.0	–1.8	–1.73	105.8	O53–Mo38–O33

<sup>a</sup> **xiv**, (Molekül 1), *vide* Abbildung 22, 4.2.6; <sup>b</sup> experimentelle Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **xiv** (Molekül 1); <sup>c</sup> Differenz zwischen experimentellen und theoretischen Werten; <sup>d</sup> prozentuale Abweichung relativ zu den experimentellen Daten; <sup>e</sup> berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **xiv**; <sup>f</sup> berechnete Struktur, *vide supra*.

Tabelle 8. Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Molekülstruktur von **xiv** (Molekül 2 – **xiv**).

Parameter <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>	$\Delta^c$	$\Delta\%^d$	Ber. <sup>e</sup>	Parameter <sup>f</sup>
Bi2–O9	2.383	0.079	3.32	2.304	Bi24–O33
Bi2–O10	2.358	0.054	2.29	2.304	Bi24–O15
Bi2–C68	2.26	0	0.00	2.260	Bi24–C31
Bi2–C61	2.27	0.01	0.44	2.260	Bi24–C32
Mo4–O10	1.790	–0.044	–2.46	1.834	Mo5–O15
Mo4–O12	1.728	–0.04	–2.31	1.768	Mo5–O14
Mo4–O11	1.754	–0.01	–0.57	1.764	Mo5–O13
Mo3–O9	1.783	–0.051	–2.86	1.834	Mo38–O33
Mo3–O7	1.724	–0.04	–2.32	1.764	Mo38–O52
Mo3–O8	1.751	–0.017	–0.97	1.768	Mo38–O53
O10–Bi2–C68	87.7	–2.0	–2.30	89.7	O15–Bi24–C31
O10–Bi2–C61	86.7	–1.1	–1.29	87.8	O15–Bi24–C32
C61–Bi2–C68	97.9	2.2	2.21	95.7	C32–Bi–C31
Mo4–O10–Bi2	124.2	–21.7	–17.45	145.9	Mo5–O15–Bi24
Mo3–O9–Bi2	119.5	–26.4	–22.09	145.9	Mo38–O33–Bi24
C61–Bi2–O9	87.2	–2.5	–2.92	89.7	C32–Bi24–O33
C68–Bi2–O9	86.3	–1.5	–1.74	87.8	C31–Bi24–O33
O12–Mo4–O11	107.5	1.0	0.93	106.5	O14–Mo5–O13
O12–Mo4–O10	105.5	–0.3	–0.28	103.5	O14–Mo5–O15
O11–Mo4–O10	104.7	–1.5	–1.39	106.2	O13–Mo5–O15
O7–Mo3–O8	103.9	–2.6	–2.50	106.5	O52–Mo38–O53
O7–Mo3–O9	105.7	–0.4	–0.42	106.1	O52–Mo38–O33
O8–Mo3–O9	106.9	1.1	1.03	105.8	O53–Mo38–O33

<sup>a</sup> **xiv**, (Molekül 2), *vide* Abbildung 42, 8.g; <sup>b</sup> experimentelle Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **xiv** (Molekül 2); <sup>c</sup> Differenz zwischen experimentellen und theoretischen Werten; <sup>d</sup> prozentuale Abweichung relativ zu den experimentellen Daten; <sup>e</sup> berechnete Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **xiv**; <sup>f</sup> berechnete Struktur, *vide supra*.

## **9 Literaturverzeichnis**



- [1] a) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112; b) T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 429; c) C. Limberg, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *22*, 79.
- [2] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto Jr., C. G. Lugmair, A. F. Volpe Jr., T. Weingand, *Top. Catal.* **2003**, *23*, 5.
- [3] Y. Moro-oka, W. Ueda, *Adv. Catal.* **1994**, *40*, 233.
- [4] Y. H. Yang, W. A. Goddard III, *Top. Catal.* **2001**, *15*, 273.
- [5] a) J. Kress, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1660; b) C. P. Casey, S. L. Hallenbeck, D. W. Pollock, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9770; c) P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10561; d) R. F. Nalewajski, A. Michalak, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20076; e) Z. Wu, R. F. Jordan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5867.
- [6] a) J. M. Mayer, K. A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10402; b) C. Limberg, R. Boese, B. Schiemenz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1633.
- [7] T. A. Hanna, A. L. Rieger, P. H. Rieger, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3590.
- [8] C. Borgman, C. Limberg, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2729.
- [9] a) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1502; b) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1125; c) J. Belgacem, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 267.
- [10] M. Mehring, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 974.
- [11] T. Ould-Ely, J. H. Thurston, A. Kumar, M. Respaud, W. Guo, C. Weidenthaler, K. H. Whitmire, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4750.
- [12] a) C. N. R. Rao, B. Raveau, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 106; b) G. V. R. Rao, K. Swaminathan, O. M. Sreedharan, S. Venkadesan, S. L. Mannan, U. V. Varadaraju, *J. Mat. Sci.* **1998**, *33*, 1511.
- [13] a) J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, *Science* **1989**, *246*, 1400; b) C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, *Nature* **1995**, *374*, 627; c) K. Babooram, Z.-G. Ye, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 532; d) G. G. Condorelli, M. Favazza, C. Bedoya, A. Bæri, G. Anastasi, R. Lo Nigro, N. Menou, C. Muller, J. G. Lisoni, D. Wouters, I. L. Fragalà, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1016.
- [14] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science* **2003**, *299*, 1719.
- [15] a) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33; b) H. K. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*, 176; c) R. C. Mehrotra, A. Simgh, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *7*, 1.
- [16] a) C. Feldmann, H.-O. Jungk, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 372; b) M. Siemons, Th. Weirich, J. Mayer, U. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2083.

- [17] a) A. C. Jones, P. Chalker, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R80; b) A. Jones, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2576; c) R. A. Fischer, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, 29, 141.
- [18] P. Williams, A. C. Jones, M. Crosbie, P. J. Wright, J. F. Bickley, A. Steiner, H. Davies, T. Leddham, G. Critchlow, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, 7, 205.
- [19] a) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 102; b) M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron* **1998**, 17, 1005; c) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1205; d) L. G. Hubert-Pfalzgraf *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3113; e) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 967; f) K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 969; g) M. Veith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2405; h) V. G. Kessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2003**, 1213.
- [20] J. H. Thurston, A. Kumar, C. Hofmann, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8427.
- [21] J. W. Pell, W. C. Davis, H. C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5754.
- [22] S. Parola, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Jagner, M. Håkansson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4631.
- [23] T. Ould-Ely, J. H. Thurston, K. H. Whitmire, *C. R. Chimie* **2005**, 8, 1906.
- [24] E. V. Dikarev, T. G. Gray, B. Li, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1749.
- [25] E. V. Dikarev, B. Li, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2814.
- [26] E. V. Dikarev, H. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6156.
- [27] a) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1; b) K. H. Whitmire in *Bismut: Inorganic Chemistry, Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. B. King (Ed.), John Wiley & Sons, 2. Edition **2005**, 414; c) N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 91; d) N. C. Norman, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 290.
- [28] a) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, C1; b) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, A. J. Tucker, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2941.
- [29] a) D. Benlian, M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 1583; b) R. A. Brown, G. R. Dobson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 892; c) N. J. Holmes, W. Levason, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545, 111.
- [30] siehe unter *Publikationen*, P-5.
- [31] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, N. Wishart, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, C21.
- [32] a) M. Hunger, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2000**; b) M. Hunger, C. Limberg, E. Kaifer, P. Rutsch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 9.
- [33] S. Roggan, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2003**.
- [34] siehe unter *Publikationen*, P-2.
- [35] W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3863.
- [36] R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 421.

- [37] U. Kortz, M. G. Savelieff, F. Y. Abou Ghali, L. M. Khalil, S. A. Maalouf, D. I. Sinno, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4246.
- [38] a) M. H. Cisholm in *Inorganic Chemistry Toward the 21<sup>st</sup> Century*, American Chemical Society: Washington DC **1983**, Kap. 16, 243; b) C. Limberg, A. J. Downs, A. J. Blake, S. Parsons, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4439.
- [39] a) D. C. Bradley, R. C. Mehrota, I. P. Rothwell, A. Singh (Eds.), *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic press: San Diego **2001**; b) N. Y. Turova, V. G. Kessler, S. I. Kucheiko, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2617; c) W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2371.
- [40] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1171.
- [41] M. Hunger, C. Limberg, P. Kircher, *Organometallics* **2000**, *19*, 1044.
- [42] C. Limberg, M. Hunger, W. Habicht, E. Kaifer, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3559.
- [43] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 102.
- [44] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag: Wiesbaden, 4. Auflage **2003**.
- [45] J. Chetwynd-Talbot, P. Grebenik, R. N. Perutz, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3647.
- [46] L. D. Field, T. He, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1707.
- [47] C. J. Ballhausen, J. P. Dahl, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1333.
- [48] a) N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2001; b) J. C. Green, M. L. H. Green, C. K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 421; c) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729; d) J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263.
- [49] a) M. L. H. Green, C. N. Street, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14B*, 738; b) E. O. Fischer, Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15B*, 135; c) M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4854; d) M. L. H. Green, P. J. Knowles, *J. Chem. Soc. A* **1973**, 989; e) N. D. Silavwe, M. P. Castellani, D. R. Tyler, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 204.
- [50] a) R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone (Eds.), Pergamon Press: New York **1982**, *3*, 1321; b) M. J. Morris in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, J. A. Labinger, M. J. Winter (Eds.), Pergamon Press: New York **1995**, *5*, Kap. 5.
- [51] A. J. Schulz, K. L. Stearley, J. M. Williams, R. Mink, G. Stucky, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3303.
- [52] C. Silvestru, H. J. Breunig, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277.
- [53] P. Pykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [54] F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507.
- [55] G. Balázs, L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Organometallics* **2003**, *22*, 2919.
- [56] Y. Wang, B. Quillian, X.-J. Yang, P. Wie, Z. Chen, C. S. Wannere, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7672.
- [57] H. J. Breunig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 621.
- [58] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357.

- [59] T. A. Hanna, G. Keitany, C. Ibarra, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2451.
- [60] A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *47*, 1043.
- [61] a) M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 358; b) M.-C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 301; c) M.-C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Polyhedron* **1991**, *10*, 437.
- [62] G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37B*, 707.
- [63] K. Plöchl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 482.
- [64] W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2887.
- [65] L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2411.
- [66] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9880.
- [67] a) K. H. Whitmire, M. Shieh, J. Cassidy, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3165; b) J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2788; c) M. Shieh, Y. Liou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2212; d) M. Shieh, Y. Liou, B.-W. Jeng, *Organometallics* **1993**, *12*, 4926; e) L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1937.
- [68] J. H. Shin, W. Savage, V. J. Murphy, J. B. Bonanno, D. G. Churchill, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1732.
- [69] T. Sasamori, Y. Arai, N. Takeda, R. Okazaki, Y. Furukawa, M. Kimura, S. Nagase, N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 661.
- [70] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78.
- [71] a) N. J. Coville, K. E. du Plooy, W. Pickl, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1; b) G. P. Pez, J. N. Armor, *Adv. Organomet. Chem.* **1981**, *19*, 1.
- [72] Ti: a) G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8072; b) L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 27; Zr: c) K. I. Gell, T. V. Harris, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 481; d) K. I. Gell, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2687; Nb: e) L. J. Guggenberger, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5924; f) L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 294; g) D. A. Lemenovskii, V. P. Fedin, A. V. Aleksandrov, Yu. L. Shovohotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 257; Re: h) P. Pasman, J. J. M. Snel, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 387; i) F. Godoy, C. L. Higgit, A. H. Klahn, B. Oelckers, S. Parsons, R. N. Perutz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2039; Mo: j) M. L. H. Green, M. L. Poveda, J. Bashkin, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 30; k) J. Bashkin, M. L. H. Green, M. Poveda, K. Prout, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2485; l) B. Meunier, K. Prout, *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 2558; W: m) C. Couldwell, K. Prout, *Acta Cryst. B* **1979**, *35*, 335.
- [73] E. C. Baker, K. N. Raymond, T. J. Marks, W. A. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7586.



- [74] a) R. Hoxmeier, B. Deubzer, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 536; b) R. J. Hoxmeier, J. R. Blickensderfer, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3453; c) R. J. Hoxmeier, C. B. Knobler, H. D. Kaesz; d) V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, E. R. Rossinskaya, *Zh. Strukt. Khim.* **1974**, *15*, 74; e) A. A. Pasynskii, Yu. V. Skripkin, V. T. Kalinnikov, M. A. Porai-Koshits, A. S. Antsyshkina, G. G. Sadikov, V. N. Ostrikova, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 269; f) C. P. Casey, R. E. Palermo, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4597; g) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 205; h) A. Albinati, A. Togni, L. M. Venanzi, *Organometallics* **1986**, *5*, 1785; i) O. W. Howarth, C. H. McAteer, P. Moore, G. E. Morris, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 541; j) N. S. Radu, P. K. Gantzel, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1175; k) M. A. Alvarez, M. E. García, V. Riera, M. A. Ruiz, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1324; l) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1929; m) H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, *18*, 399; n) M. Stender, H. Oesen, S. Blaurock, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 980; o) M. L. H. Green, R. E. McKenzie, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1993; p) R. A. Forder, K. Prout, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 2312; q) S. J. Rettig, A. Storr, B. S. Thomas, J. Trotter, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 666; r) R. A. Forder, M. L. H. Green, R. E. McKenzie, J. S. Poland, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 426; s) P. Corradini, A. Sirigu, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 601; t) P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 713.
- [75] W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, C. Bauer, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 838.
- [76] G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron* **1960**, *8*, 86.
- [77] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. B. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santasiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 549.
- [78] J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, S.-H. Shin, X.-W. Li, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 149.
- [79] R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 457.
- [80] Marcus Brandt, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, **2007**.
- [81] a) R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893; b) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, Oxford University Press: Oxford **1994**.
- [82] a) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356; b) G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1; c) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
- [83] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
- [84] T. A. Hanna, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 429.
- [85] S. Harder, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3553.
- [86] I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1985**, *4*, 177.

- [87] a) M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 1; b) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, 10, 134; c) J. A. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H.-H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1219; d) J. W. Pattiasina, C. E. Hissink, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7758; e) A. R. Bulls, W. P. Schaefer, M. Serfas, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1987**, 6, 1219; f) P. N. Riley, J. R. Parker, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1999**, 18, 3579.
- [88] N. M. Scott, V. Pons, E. D. Stevens, D. M. Heinekey, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2568.
- [89] G. Schnakenburg, persönliche Mitteilung.
- [90] Für eine ausführliche Diskussion unter Einbezug von **7** siehe unter *Publikationen*, P-2.
- [91] a) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2461; b) A. J. Arduengo III, D. A. Dixon, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6821; c) D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 338; d) A. J. Arduengo, D. A. Dixon, D. C. Roe, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4437.
- [92] A. Rauk, L. C. Allen, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 4133.
- [93] a) J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **1971**, 6, 19; b) R. Ahlrichs, F. Keil, H. Lischka, W. Kutzelnigg, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **1970**, 63, 455; D. A. Dixon, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6101.
- [94] K. M. Pietrusiewicz, M. Zeblocka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1375.
- [95] Y. Yamamoto, X. Chem, S. Kojima, K. Ohdoi, M. Kitano, Y. Doi, K.-y. Akiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3922.
- [96] M. Stender, H. Oesen, S. Blaurock, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 980.
- [97] J. H. Shin, D. G. Churchill, B. M. Bridgewater, K. Pang, G. Parkin, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2942.
- [98] C. Barre, M. M. Kubicki, J.-C. Leblanc, C. Moise, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5244.
- [99] C. G. Azevedo, M. J. Calhorda, M. A. A. F. de C. T. Carrondo, A. R. Dias, V. Félix, C. C. Romao, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 345.
- [100] S. H. A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 317.
- [101] A. N. Protsky, B. M. Bulychov, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 115, 121.
- [102] J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1838.
- [103] F. C. N. Cloke, J. P. Day, J. C. Green, C. P. Morley, A. C. Swain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 789.
- [104] B. V. Mork, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4375.
- [105] G. E. Herberich, J. Okuda, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3112.
- [106] T. S. Koloski, D. C. Pestana, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, 13, 489.
- [107] M. Wieber in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag: Berlin **1977**, Band 47 und dort zitierte Literatur.

- [108] H. Suzuki, T. Ikegami in *Science of Synthesis*, Thieme Verlag: Stuttgart **2002**, 4, 77.
- [109] a) R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2960; b) R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, A. Reyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2967.
- [110] a) H. Werner, *Chem. Unserer Zeit* **1967**, 1, 135; b) I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH: Weinheim **1990** und dort zitierte Literatur.
- [111] A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1434.
- [112] a) siehe Lehrbücher der anorganischen Chemie; b) N. C. Norman, *Periodizität: Eigenschaften der Hauptgruppenelemente*, VCH: Weinheim **1996**.
- [113] a) S. Kamepalli, C. J. Carmalt, R. D. Culp, A. H. Cowley, R. A. Jones, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6179; b) T. Ogawa, T. Ikegami, T. Hikasa, N. Ono, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, 3479; c) T. Lewe, D. Naumann, G. Nowicki, H. Schneider, W. Tyrre, T. Gilles, K. F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2009; d) S. Wallenhauer, D. Leopold, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3948; e) S. Wallenhauer, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1044.
- [114] a) B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1803; b) A. Schmuck, P. Pyykkö, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 211.
- [115] a) N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1; b) N. W. Alcock, *Bonding and Structure: Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*, Ellis Horwood: Chichester **1990**.
- [116] G. A. Landrum, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1989.
- [117] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3605.
- [118] a) G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 446; b) R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 112; c) R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5057.
- [119] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 587; b) C. K. Prout, J. D. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 659.
- [120] a) R. Hillwig, F. Kunkel, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52B, 149; b) W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1967; c) K. H. Ebert, R. E. Schulz, H. J. Breunig, C. Silvestru, I. Haiduc, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470, 93; d) K. H. Whitmire, D. Labahn, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, 55; e) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, S. Kamepalli, N. C. Norman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2770.
- [121] a) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. Decken, N. C. Norman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 59; b) W. Clegg, M. R. J. Elsegood, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 891.
- [122] a) R. G. Goel, H. S. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, 323; b) R. G. Goel, H. S. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 129.

- [123] a) Y. Matano, H. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6443; b) Y. Matano, H. Nomura, T. Hisanaga, H. Nakano, M. Shiro, H. Imahori, *Organometallics* **2004**, 23, 5471.
- [124] a) L. Lugo, G. Lanza, I. L. Fragala, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3111; b) B. C. Burston, M. C. Gatter, *Organometallics* **1984**, 3, 895.
- [125] R. S. Pilato, D. Rubin, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1986.
- [126] a) M. S. Rau, C. M. Kretz, L. A. Mercando, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7420; b) M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1993**, 12, 3447; c) M. S. Rau, C. M. Kretz, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1994**, 13, 1624.
- [127] J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2379.
- [128] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1269.
- [129] a) S. Wolowiec, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1215; b) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 588; c) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3170; d) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288; e) R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2847; f) W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzow, M. Schindler, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2800.
- [130] H. Arzoumanian, R. Lai, S. Le Bot, M. Pierrot, F. Ridouane, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 182, 173.
- [131] J. J. Park, M. D. Glick, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 301.
- [132] a) F. C. March, G. J. Ferguson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1291; b) Y. Matano, N. Azuma, H. Suzuki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1739; c) A. Hassan, S. R. Breeze, S. Courtenary, C. Deslippe, S. Wang, *Organometallics* **1996**, 15, 5613.
- [133] A. L. Rheingold, J. R. Harper, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403, 335.
- [134] R. Hoffmann, J. M. Howell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3047 und dort zitierte Literatur.
- [135] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3. Edition, John Wiley & Sons **1990**.
- [136] a) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 1; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons **1985**.
- [137] B.-y. Liu, Y.-t. Ku, M. Wang, B.-y. Wang, P.-j. Zheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 651.
- [138] T. Carofiglio, C. Floriani, M. Rosi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3245.
- [139] M. Kondracka, T. Hertrich, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 798.
- [140] a) W. G. Klemperer, V. V. Mainz, R.-C. Wand, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1970; b) F. A. Cotton, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 867.
- [141] Y. H. Jang, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5997.
- [142] N. C. Norman, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 233.
- [143] a) W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1967; b) W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, R. J. Flynn, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 637; c) G. Faraglia, *J.*

- Organomet. Chem.* **1969**, 20, 99; d) T. Allman, R. G. Goel, H. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 365; e) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3515; f) P. Sharma, A. Cabrera, N. Rosas, J. L. Arias, A. Lemus, M. Sharma, S. Hernández, J. L. Garcia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 921.
- [144] W. G. Klemperer, *Inorg. Synthesis* **1990**, 27, 71.
- [145] Y. Matano, T. Miyamatsu, H. Suzuki, *Organometallics* **1996**, 15, 1951.
- [146] L. D. Freedman, G. O. Doak, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 15.
- [147] C. W. Perkins, J. C. Martin, A. J. Arduengo III, W. Lau, A. Alegría, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7753.
- [148] C. J. Carmalt, L. J. Farrugia, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 443.
- [149] D. H. R. Barton, B. Charpiot, E. T. Huu Dau, W. B. Motherwell, C. Pascard, C. Pichon, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 586.
- [150] K. H. Whitmire in *Bismut: Organometallic Chemistry, Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. B. King (Ed.), John Wiley & Sons, 2. Edition **2005**, 425.
- [151] N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 115.
- [152] a) H. J. Breunig, K. H. Ebert, R. E. Schulz, M. Wieber, I. Sauer, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50B, 735; b) X.-W. Li, J. Lorberth, K. H. Ebert, W. Massa, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 560, 211.
- [153] a) D. Mansfeld, M. Mehring, M. Schürmann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 250.
- [154] H.-Y. Chen, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 70.
- [155] a) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon: New York **1991**; b) R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 885.
- [156] B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 593.
- [157] a) B. M. Gimarc, S. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2340; b) M. L. Maynard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1647.
- [158] Y. Matano, M. Kinoshita, H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 3504.
- [159] a) V. V. Sharutin, I. V. Egorova, O. K. Sharutina, T. K. Ivanenko, I. I. Pavlushkina, A. V. Gerasimenko, M. A. Pushilin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 1359; b) R. Rüther, F. Huber, H. Preut, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 185; c) R. E. Beaumont, R. G. Goel, H. S. Prasad, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 944.
- [160] a) K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science* **1995**, 269, 1849; b) K. A. Gardner, L. L. Kuehnert, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2069.
- [161] A. Michaelis, A. Marquardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1889**, 251, 323.
- [162] A. Michaelis, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1897**, 30, 2843.
- [163] R. Poli, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 332.

- [164] a) Maike Siemons, Dissertation, RWTH Aachen, **2007**; b) siehe auch unter *Publikationen*, P-6.
- [165] Y. Matano in *Main Group Metals in Organic Synthesis*, H. Yamamoto, K. Oshima (Eds.), Wiley-VCH: Weinheim **2004**, 2, 775.
- [166] F. Challenger, O. V. Richards, *J. Chem. Soc.* **1934**, 405.
- [167] H. Suzuki, T. Ikegami, Y. Matano, *Tetrahedron Letters* **1994**, 35, 8197.
- [168] D. H. R. Barton, J. P. Kitchin, W. B. Motherwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1099.
- [169] a) T. Ogawa, T. Murafuji, K. Iwata, H. Suzuki, *Chem. Lett.* **1988**, 2021; b) T. Ogawa, K. Miyazaki, H. Suzuki, *Chem. Lett.* **1990**, 1651.
- [170] a) W. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 2707; b) R. E. Bachman, K. H. Whitmire, J. H. Thurston, A. Gulea, O. Stavila, V. Stavila, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 346, 249.
- [171] H. Suzuki, T. Ikegami, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1609.
- [172] Y. Matano, H. Nomura, H. Suzuki, M. Shiro, H. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10954.
- [173] a) M. Wieber, U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 40; b) M. Wieber, U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 47; c) M. Wieber, U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 439, 134; d) M. Wieber, U. Baudis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 439, 139.
- [174] a) M. Dräger, B. M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 133; b) S. Shimada, M. L. N. Rao, M. Tanaka, *Organometallics* **2000**, 19, 931.
- [175] G. Calingaert, H. Soroos, V. Hnizda, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 392.
- [176] K. H. Whitmire, J. C. Hutchison, A. L. McKnight, C. M. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1021.
- [177] a) C. M. Jones, M. D. Burkart, K. H. Whitmire, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 466; b) C. M. Jones, M. D. Burkart, R. E. Bachman, D. L. Serra, S.-J. Hwu, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5136.
- [178] H. J. Breunig, D. Mueller, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41B, 1129.
- [179] M. Wieber, I. Sauer, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39B, 887.
- [180] L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, A. Soran, C. Silvestru, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2341.
- [181] Y. Uchiyama, N. Kano, T. Kawashima, *Organometallics* **2001**, 20, 2440.
- [182] a) B. Sundvall, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1906; b) E. Asato, K. Katsura, M. Mikuriya, T. Fujii, J. Reedijk, *Chem. Lett.* **1992**, 1967.
- [183] a) P. C. Junk, L. M. Louis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 556; b) L. J. Barbour, S. J. Belfield, P. C. Junk, M. K. Smith, *Aust. J. Chem.* **1998**, 51, 337.
- [184] L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, C. Pelizzi, G. Pelosi, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3857.
- [185] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag: Stuttgart, 4. Auflage **1991**.
- [186] R. J. Errington, *Advanced practical and metalorganic Chemistry*, Blackie Academic & Professional: London, 1. Edition **1994**.

- [187] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, in drei Bänden*, Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, Band 3 **1981**, 1970.
- [188] a) H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2287; b) K. A. Rufanov, D. N. Zarubin, N. A. Ustynyuk, D. N. Gourevitch, J. Sundermeyer, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, *Polyhedron* **2001**, 20, 379.
- [189] D. Saurens, F. Demirhan, P. Richard, R. Poli, H. Sitzmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1415.
- [190] C. D. Abernethy, F. Bottomley, J. Chen, M. F. Kemp, T. C. Mallais, O. O. Womiloju, *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 207.
- [191] D. Webster Keogh, R. Poli in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer)*, W. A. Herrmann (Ed.), Georg Thieme Verlag: Stuttgart, Vol. 8 **1997**, 98.
- [192] SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [193] SHELXL-97, G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.





# Publikationen, Poster und Vorträge

## Publikationen

- P-1 *Intramolekulare C–H-Aktivierung in Komplexen mit Mo–Bi-Metallbindungen*  
S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, M. Brandt, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2906–2910.
- P-2 *„Bent Bonds“ between Bismut and Carbon Atoms as a Result of C–H Activation in Mo–Bi Complexes*  
S. Roggan, G. Schnakenburg, C. Limberg, S. Sandhöfner, H. Pritzkow, B. Ziemer, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 225–234.
- P-3 *Molekülverbindungen mit Mo–O–Bi-Einheiten*  
S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5393–5397.
- P-4 *Organometallic Mo–O–Bi Complexes*  
S. Roggan, C. Limberg, M. Brandt, B. Ziemer, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5282–5289.
- P-5 *Molecular molybdenum/bismuth compounds*  
S. Roggan, C. Limberg, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4698–4722.
- P-6 *Reactivity and Properties of  $[-O-Bi^{III} \cdots O=Mo-]_n$  Chains*  
S. Roggan, C. Limberg, B. Ziemer, M. Siemons, U. Simon, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9020–9031.

## Poster

1. *Synthese und Reaktivität von Molybdän-Bismut Komplexen*  
Tag der Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Juni **2003**.
2. *Intramolekulare C–H-Aktivierung in Komplexen mit Mo–Bi-Metallbindungen*  
Tag der Chemie, Universität Potsdam, Juli **2004**.
3. *Intramolekulare C–H-Aktivierung in Komplexen mit Mo–Bi-Metallbindungen und erste Molekülverbindungen mit Mo–O–Bi-Einheiten*  
Tag der Chemie, Freie Universität Berlin, Juni **2005**.

## Vorträge

*Intramolekulare C–H-Aktivierung in Komplexen mit Mo–Bi-Metallbindungen – erste Molekülverbindungen mit Mo–O–Bi-Einheiten*  
Tag der Chemie, Freie Universität Berlin, Juni **2005**.



## Dank

Die Nacht neigt sich dem Ende zu und es wird Morgen. Nachher muss die Arbeit in den Copy-Shop, morgen eingereicht werden. Höchste Zeit also, den vielen BegleiterInnen meiner Promotion Danke zu sagen. Erst mal an die AG: seit ich in Berlin angekommen bin, wurde sie größer und größer und bald sind auch die letzten Heidelberger Spuren verwischt! Die ersten in Berlin waren Fred und Marcus. Dank an sie, dass sie Ordnung ins Laborchaos, welches ganz am Anfang geherrscht haben muss, als nichts da war und alles gefehlt hat, gebracht haben, so dass ich schon auf einer gewissen Grundlage meinen Arbeitsplatz aufbauen konnte. Fred hat mich in Berlin aufgenommen, als ich eine Wohnung gesucht habe, was mir sehr geholfen hat. Dem Marcus gebührt eine Portion Extradank, da er unseren Server eingerichtet hat, der seitdem sehr stabil läuft, und sich mit mir im Berliner Nachtleben herumgetrieben hat und außerdem mein Bootskamarad ist. Der 2-221 Laborfee Elke sei gedankt, dass sie mir oft bei irgendwelchem Papier-, Anmelde- und Organisierkram geholfen hat, nicht zuletzt auch bei der letzten (und hoffentlich auch nächsten) Steuererklärung. Als nächstes trat Guido in unsere Reihen und er ist immer noch der einzige „Ausländer“ bei uns. Der spontane Ausflug mit ihm nach Amsterdam war unvergesslich, ohne nix per Mfg Freitag nachmittags hin und irgendwo untergekommen, bei Josef im Wohnzimmer, während dieser in seinem Hof zusammen mit seiner Frau im Zelt geschlafen hat .... Maritundinke danke ich zusammen, da sie meistens auch zusammen gesehen werden, für ihr Lächeln, mit dem sie mich manchmal im Flur beglückt haben, dem Thomas für seine immerwährende gute Laune und die zahllosen Gasbomben, die er mir für die Glovebox geholt hat. Der Dank, der Marc gebührt würde eine ganze Seite ausfüllen; immer hilfsbereit, improvisierend, rumbastelnd, hat er mir bei nicht nur einer Gelegenheit an der Glovebox aus der Patsche geholfen, .... Das jüngste Labormitglied ist der StefanPfirrmann, eine Sportskanone, der immer wieder lustige Videos aus dem Internet zieht und immer für einen Stickstoffmolli zu haben ist. Der bewährten Korrekturleserin Christina danke ich an dieser Stelle ausdrücklich. Sie hat viele kleine und feine Fehler entdeckt; ohne sie würde ich gerade bestimmt noch nicht den Dank schreiben können. Moppi, es hat mich sehr gefreut, dass Du zu uns gekommen bist (n’NMR is doch koin Muffloofe). Viel Erfolg mit den Silsesquioxanen und lass Dich im Maritundinke Labor nicht unterkriegen! Der Peter ist unser Marzahner, aber einer von der freundlichen Sorte, den ich eigentlich auch nur mit guter Laune kenne. Sein Pendand David ist jetzt am hinteren Ende des Flurs bei Brauns, viel Glück nach da hinten! Dann sind da noch unsere hoffnungsfrohen neuen Diplomanden Gunnar und Jan, die beide hartgesottene Kocher sind. Aber nicht so hartgesotten wie die Christel! Die Christel! Wie viel Zähne habe ich mir an ihr ausgebissen, wie viele Ausgangsstoffe hat sie mir synthetisiert! Wie sieht ihr Abzug aus? Alles Dinge die man nicht vergessen kann (z.B. als das Produkt nicht

mehr im Kolben, sondern im Abzug herumfloss und sie es mit einer abgebrochenen Pipette, angeschlossen an eine Membranpumpe, „isoliert“ hat – war zum Glück nicht für mich, sondern für Elke ...). Silke, schade dass Du nie mal „anständige“ Anorganik für mich gekocht hast. Du hast die vielen Wasserattacken bei unserem Paddelausflug mit bewundernswertem Gleichmut ertragen. Unsere Sekretärinnen Fr. Kubica – jetzt im wohlverdienten Ruhestand – und Sabine Oh-Schatz waren immer hilfsbereit und freundlich und der „kleine“ Christian hat immer den Flansch, den man gerade sucht: viel Glück mit der Matrix! Na, den ganzen Werkstätten im Haus sei besonders gedankt. Fred der Glasbläser, der sich für keine Party oder Improvisation seines Auftrages zu schade ist, die drei Feinmechaniker Walter, Bernd und Michael, die mir auch mal meine Getreidequetsche repariert haben. Es tut mir immer noch leid, dass ich ihnen mal eines der guten alten tschechischen Stahlsägeblätter zerbrochen habe. Udo und Fr. Kätel von der Elementaranalyse, die ehemalige Einkaufsfrau Fr. Golmitz (Sie wurden *nicht* durch einen Computer ersetzt, wie böse Zungen einst vermuteten) und ihre Nachfolgerin Heidi Kossack, Herr Jäger aus dem Bunker. Den Kristallographen Fr. Neubauer und Dr. Ziemer gebührt besonderer Dank, denn sie waren schließlich entscheidend am Gelingen meiner Promotionsarbeit beteiligt, wenn es nicht gerade Freitag Nachmittag war, denn dann „rollt der Ball“. Viele Studis haben mich im Lauf der Promotion z.B. im Praktikum erheitert, vor allem danke ich meinen ehemaligen Forschungspraktikanten für die gute Arbeit, die sie geleistet haben: Sascha, Marc, Stefan, Andrea, Denise. Herr Vogt ist ein toller Praktikumsleiter und es hat all die Jahre viel Spaß gemacht zusammen mit ihm im AC-II Praktikum zu wirken und über die Studenten den Kopf zu schütteln.

Danke an alle, die ich gerade vergessen habe ...

... meiner Line, die mittlerweile grausam abgebaut und zerstückelt wurde, in ewiger Erinnerung verbunden ...

... meinem kleinen MiniMac, der mir das lange Schreiben der Arbeit mit seinem guten Charakter versüßt hat ...

... meinen Eltern, die mir mit ihren Anrufen aus La Palma immer Mut gemacht und die Vorfreude auf die nächsten Ferien gesteigert haben ...

... der Stadt Berlin, die im Sommer unschlagbar ist ...

*Nil sine magno vita labore dedit mortalibus*  
(Horaz)